

Электронный архив УГЛТУ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ.ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Межвузовский сборник научных трудов

Свердловск
1989

УДК 674.8

В сборнике помещены статьи научных сотрудников вузов. Рассматриваются вопросы получения, улучшения качества и физико-механических свойств пластиков и плит из древесных частиц с добавлением органических и неорганических связующих.

Сборник рассчитан на научных и инженерно-технических работников промышленности древесных плит и пластиков, а также проектных и научно-исследовательских организаций.

Печатается по решению Головного Совета вузов по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности и лесному хозяйству.

Утвержден редакционно-издательским советом Уральского лесотехнического института.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

проф. А.А.Эльберт (ЛТА, отв. редактор), доц. В.М.Балакин (УЛТИ, зам. отв. редактора), доц. Н.И.Коршунова (УЛТИ, отв. секретарь), доц. И.А.Гамова (ЛТА), доц. В.Г.Дедюхин (УЛТИ), проф. А.Б.Израелит (ЛТА), доц. В.В.Глухих (УЛТИ).

Рецензенты:

кафедра древесных пластиков и плит Ленинградской лесотехнической академии им. С.М.Кирова; д-р хим. наук, проф. Чупахин О.Н. (УПИ).



Уральский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт им. С.М.Кирова, 1989

ВВЕДЕНИЕ

В межвузовском сборнике помещены статьи научных сотрудников и преподавателей вузов и НИИ по исследованиям, выполненным в 1987 г.

Рассматриваются вопросы получения, улучшения качества и физико-механических свойств пластиков и плит из древесных частиц с добавками связующих и других химических реагентов, в том числе:

- модификации связующих и улучшения санитарно-гигиенических свойств древесностружечных плит;
- повышения долговечности и водостойкости древесностружечных плит, оптимизации процесса их производства;
- использования отходов химической и целлюлозно-бумажной промышленности с целью их утилизации и улучшения качества древесноволокнистых и древесностружечных плит;
- интенсификации процесса производства древесноволокнистых плит, повышения их огнестойкости и очистки сточных вод.

Часть работ сотрудников Уральского лесотехнического института выполнена по научно-технической программе 0.33.02.01.03 "Создать и освоить производство древесностружечных плит пониженной токсичности на основе малотоксичных термостойких карбамидных смол", включенной в XII пятилетний план экономического и социального развития СССР и утвержденной Госкомитетом по науке и технике при Совете Министров СССР (Постановление № 555 от 30.10.85).

Материалы сборника представляют теоретический и практический интерес для научных и инженерно-технических работников лесной и деревообрабатывающей промышленности.

УДК 674.815-41

О.В.Дорохова, А.М.Сингуринди, Л.И.Крюкова,
М.А.Петрова, К.В.Скормный
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В настоящее время существует большое количество методов снижения токсичности древесностружечных плит. Однако эта проблема до сих пор остается актуальной, так как не найдено простого и эффективного способа, который был бы приемлем для промышленных условий.

Одним из перспективных способов снижения токсичности является применение катализаторов, обеспечивающих уменьшение выделения формальдегида (CH_2O) из карбамидоформальдегидной смолы. В последнее время все большее внимание исследователей привлекает пероксид водорода как отвердитель карбамидных смол [1, 2]. Преимущество этого соединения заключается в том, что оно имеет низкую стоимость, является практически нетоксичным веществом, недефицитно, благодаря чему находит широкое применение в народном хозяйстве. Пероксид водорода легко окисляет формальдегид, причем продукты окисления практически не представляют опасности для здоровья человека. Сравнивали выделение формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидной смолы пероксидом водорода и обычно используемыми катализаторами. Отверждение смолы марки КФ-МТ (2 г) проводили при температуре 100°C в течение пяти минут. Катализаторы вводились в виде 20-процентных растворов в количестве 2% от веса абсолютно сухой смолы. Конденсат и раствор газообразного формальдегида, собранные абсорбцией в воду при отверждении смолы, анализировали на содержание формальдегида по реакции с ацетилацетоном. Количество формальдегида, выделяющееся из отвержденного связующего, оценивали по методу WKI

при температуре 60°C в течение четырех часов и модифицированному американскими исследователями эксикаторному методу [3, 4].

Наибольшее выделение формальдегида при отверждении смолы наблюдается при использовании пероксида водорода (табл.1). Это указывает на то, что свободнорадикальная полимеризация по азометиновым группам, по-видимому, не имеет места, как в случае применения персульфата аммония, где выделение формальдегида является наименьшим.

Таблица 1

Влияние вида катализатора на выделение формальдегида из карбамидоформальдегидной смолы

Катализатор	рН 20- процент- ных вод- ных раст- воров ка- тализато- ров	Время же- латинизации, с	Количество CH_2O , выде- ляющееся в процессе отвержде- ния, мг/г	Количество CH_2O , выде- ляющееся из отвержденно- го связующе- го по методу мг/г под "кол- паком", мкг	
NH_4Cl	5,0	55	3,5	24	3,5
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,4	32	3,2	34	5,4
H_2O_2	5,0	120	7,3	10	1,2
$(\text{COOH})_2$	1,1	17	3,0	39	6,5
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1,8	30	1,9	29	4,3
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8,2	78	4,4	18	3,5

О конденсационном механизме процесса отверждения карбамидной смолы пероксидом водорода свидетельствует влияние совмещения перекиси водорода с хлоридом аммония на время желатинизации смолы. Общее количество комбинированного катализатора составляло 1% по отношению к абсолютно сухой смоле.

С увеличением в отвердителе доли перекиси водорода время отверждения смолы возрастает (табл.2). Известно, что совмещение инициаторов свободнорадикальных реакций с традиционными патентными катализаторами позволяет сократить время отверждения смолы [3].

Таблица 2

Время желатинизации карбамидоформальдегидной смолы в зависимости от количества перекиси водорода и хлорида аммония

Количество катализатора, %		pH связующего	Время желатинизации при температуре 100°C, с
NH ₄ Cl	H ₂ O ₂		
100	0	6,0	65
75	25	6,0	72
50	50	6,5	84
25	75	7,0	116
0	100	7,3	120

Предполагают [1], что при введении пероксида в карбамидоформальдегидную смолу катализ происходит под действием муравьиной кислоты, образующейся при окислении перекисью водорода свободного формальдегида, присутствующего в данной смоле. Однако повышенное выделение формальдегида при отверждении смолы указывает на более сложный механизм этого процесса. Изменение количества формальдегида (см.табл.1), выделяющегося из отвержденного связующего в обоих методах, носит один и тот же характер. Известно [5], что выделение формальдегида из древесностружечных плит так же, как и из карбамидоформальдегидного связующего, в значительной степени зависит от вида и количества отвердителя. Однако в настоящее время выбор катализаторов, способных снижать токсичность связующего и плит, проводится, как правило, эмпирическим путем.

Физико-химические процессы, протекающие при отверждении смолы, еще недостаточно изучены. В них нельзя разграничить действие переменных различной природы. Поэтому для изучения влияния катализатора на выделение формальдегида из отвержденного связующего использовали метод многомерной статистики — планирование эксперимента [6]. В соответствии с выбранной матрицей планирования было проведено 6 опытов. Количество формальдегида, выделяющееся из отвержденного связующего, характеризуется следующими параметрами:

y_1 , мг/г — по методу WKI;

y_2 , мкг — по методу "под колпаком".

Исследовалось влияние на эти параметры независимых факторов, определяющих процесс отверждения:

x_1 — время отверждения смолы, с;

x_2 — количество формальдегида, выделяющееся в процессе отверждения смолы, мг/г.

В данной статье не приводятся алгоритм расчета и анализ полученных уравнений регрессии. Результаты проведенных экспериментов описываются следующими зависимостями:

$$y_1 = 35,78 - 0,37 x_1 + 2,60 x_2, \quad (1)$$

$$y_2 = 5,71 - 0,06 x_1. \quad (2)$$

Уравнения регрессии (1) и (2) адекватно описывают опытные данные и позволяют определить количество CH_2O , выделяющееся из отвержденного связующего.

Наименьшее выделение формальдегида наблюдается при использовании пероксида водорода. Однако время желатинизации карбамидоформальдегидной смолы перекисью водорода не удовлетворяет требованиям ГОСТ 14231-78. Для снижения этого показателя в смолу вводили пероксид водорода совместно с традиционным катализатором — хлоридом аммония.

Увеличение количества пероксида приводит к увеличению выделения формальдегида в процессе отверждения и его снижению из отвержденного связующего, а также к возрастанию времени желатинизации и жизнеспособности (табл.3).

Таблица. 3

Характеристика модифицированного карбамидоформальдегидного связующего с 2% NH_4Cl

Количество пероксида водорода, %	Количество CH_2O , выделяющееся в процессе отверждения, мг/г	Количество CH_2O , выделяющееся из отвержденного связующего по методу		Время желатинизации, с	Жизнеспособность, ч
		WKI, мг/г	"под колпаком", мкг		
0	3,5	24	3,5	55	8
1	0	14	2,6	60	-
2	3,1	10	2,6	65	..
3	6,8	9	2,3	68	10

С разработанными композициями связующего были изготовлены древесностружечные плиты толщиной 10 мм и определены их токсичность и физико-механические свойства. Режим прессования: температура – 160°C , продолжительность – 0,3 мин/мм, удельное давление – 2,0 МПа.

Токсичность плит, изготовленных с использованием связующего, содержащего пероксид водорода, ниже токсичности контрольных (табл.4).

Таблица 4

Токсичность и физико-химические свойства древесностружечных плит на основе модифицированного карбаминоформальдегидного связующего

Катализатор	Выделение формальдегида, мг/100г плиты	Плотность ρ , кг/м ³	Предел прочности $\sigma_{изг}$, МПа	Набухание Н, %	Влажность W, %
2% NH_4Cl	30	696	25	27	5,0
2% $\text{NH}_4\text{Cl} + 2\% \text{H}_2\text{O}_2$	20	690	30	25	9,0
2% $\text{NH}_4\text{Cl} + 5\% \text{H}_2\text{O}_2$	22	680	28	23	8,0

Оптимальное количество перекиси, обеспечивающее снижение токсичности плит, составляет 2%. Применение пероксида способствует увеличению предела прочности плит на изгиб.

Литература

1. Отверждение мочевиноформальдегидных смол пероксидом водорода/ Зильберман Е.Н., Фирсов Н.Н., Старков А.А. и др.//ЖПХ. 1986. № 2. С.429-431.

2. Chapman K.M. Hydrogen peroxide as a resin cure accelerator // S.Adnes. 1986. Vol. 19. N2.P. 137-151.

3. Roffael E. Die Formaldehyd-abgabe von Spap-latten und anderen werkstoffen DRW. Stuttgart, 1982. S. 1849.

4. Meyer B., Hermanns K. Formaldehyde release from ureaformaldehyde bonded wood Products // J. of applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium. 1984. N40. S. 27-39.

5. Kellner M. Meranie uvolneného formaldehydu z vzsfingch materialov // Drevo. 1980. Rocnik 35. N6. S. 163-166.

6. Адлер Ю.П., Маркова Е.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1971. 283 с.

УДК 674.815-41:630.824.834

Н.И.Коршунова, Б.А.Кислицына, С.А.Орлов,
Ю.Ю.Горбунова
(Уральский лесотехнический институт)

ВЛИЯНИЕ ТИПА И КОЛИЧЕСТВА ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Доля формальдегида, выделяющегося из карбамидоформальдегидного связующего (КФС) в процессе производства и эксплуатации древесностружечных плит (ДСП), составляет более 90% от общего количества выделяющегося формальдегида. Закономерности устанавливаемые при исследовании процессов отверждения и деструкции КФС, позволяют выявить характер влияния некоторых факторов на выделение формальдегида из ДСП.

В данной работе исследовано влияние количества (1;5;10%) и типа отвердителя (хлорид аммония и реагент ОХА) на выделение формальдегида при тверждении карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ.

Процесс выделения формальдегида при отверждении КФС изучали на ранее описанной установке[№] при скорости воздуха 0,3 л/мин, времени отверждения 30 мин. Отверждение КФС проводили при двух температурах: 100 и 160°C, которые наблюдаются соответственно во внутреннем и наружном слоях. Коршунова Н.И., Шекалева И.С., Палихова Н.В. Влияние мольного соотношения исходных компонентов и температуры на выделение формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидных олигомеров // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1988. С.75-80.

ях ДСП. Формальдегид, адсорбированный в массе отвержденной тонкой пленки КФС, извлекали обработкой водой при комнатной температуре в течение 30 мин. Выделившийся при отверждении формальдегид количественно определяли по методу с ацетил-ацетоном. Токсичность готовых ДСП определяли йодометрически по методу **WKI**, при этом формальдегид абсорбировали водой в течение четырех часов при температуре 60°C. Для определения количества выделившегося в процессе изготовления ДСП формальдегида прессование проводили в специальной камере, позволяющей улавливать выделяющиеся газы.

Установлено, что с увеличением количества отвердителя уменьшается выделение формальдегида с поверхности отверждаемой пленки КФС (таблица). При использовании в качестве отвердителя реагента ОХА абсолютные значения количества выделяющегося формальдегида меньше, чем при использовании хлорида аммония. Повышение температуры отверждения чаще всего ведет к увеличению количества выделившегося формальдегида.

Количество формальдегида, извлеченного водой из массы отвержденной пленки полимера, больше, чем выделившегося с ее поверхности, и растет с увеличением процентного содержания отвердителя. Суммарное количество выделившегося при отверждении КФС формальдегида также увеличивается. Следовательно, образующийся на поверхности полимер препятствует выделению свободного формальдегида из внутренней части отверждаемой пленки КФС, что отчасти отражает процесс накопления формальдегида в ДСП.

Данные по выделению формальдегида в процессе прессования ДСП с использованием изучаемых КФС находятся в соответствии с вышесказанным — увеличение процентного содержания отвердителя и замена хлорида аммония реагентом ОХА приводят к усилению выделения формальдегида при отверждении КФС. Рост содержания в связующем с 1 до 10% хлорида аммония повышает выделение формальдегида с 1,6 до 3,4 мг (на одну плиту), а реагента ОХА с 4,45 до 15,3 мг. Более интенсивное выделение формальдегида при прессовании ДСП и отверждении КФС указывает на более высокую степень отверждения связующего. Чем больше формальдегида выделяется при пресс-

совании ДП, тем меньше его содержится в готовых плитах. Количество формальдегида, определенное по методу WKI через сутки после изготовления ДП, зависит от количества и типа отвердителя (см.таблицу). Плиты, полученные с применением ОХА, выделяют меньше свободного формальдегида. Это подтверждает предположение об участии ОХА в реакциях отверждения КФС, причем этот процесс происходит не только при температуре 160°C , но и при более низкой температуре, которая наблюдается в среднем слое ДП. Водопоглощение и разбухание образцов с 5% ОХА ниже, чем у контрольных образцов с 1% хлорида аммония.

УДК 674.812.2

С.Д.Каменков, И.А.Гамова, А.А.Эльберт
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДОФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ранее проведенными исследованиями было показано, что на основе совмещенного связующего, состоящего из новолачного фенолформальдегидного и карбамидоформальдегидного олигомеров, древесные пластики с высокими показателями физико-механических свойств могут быть изготовлены при температурах прессования $125...130^{\circ}\text{C}$ *. Снижение температуры прессования по сравнению с применяемыми в настоящее время температурами ($160...180^{\circ}\text{C}$) позволит существенно уменьшить энергетические затраты на изготовление пластиков. Целью данной работы является сокращение продолжительности выдержки изделий в прессе при более низких температурах за счет ускорения отверждения совмещенного связующего в присутствии катализаторов.

* Каменков С.Д., Гамова И.А., Эльберт А.А. Об отверждении совмещенного карбамидофенолформальдегидного связующего для древесных пластиков // Изв. вузов. Лесной журнал. 1984. № 4. С.15-89.

В качестве катализаторов отверждения совмещенного связующего были выбраны соединения, которые могут ускорять отверждение как фенольных, так и карбаминоформальдегидных олигомеров: паратолуолсульфокислота, трихлоруксусная кислота, моноамид малеиновой кислоты, а также отверждающая система, состоящая из равных количеств гексаметилентетрамина (ГМТА) и сульфата алюминия.

Катализаторы вводились в количестве 3% от массы абсолютно сухого связующего. От эффективности катализатора судили по времени желатинизации связующего, определяемому на стальной пластине при температуре 100, 130 и 160°C (табл.1). Как видно из представленных данных, при введении катализаторов время желатинизации снижается, причем с ростом температуры эффективность их применения возрастает.

Таблица 1

Влияние вида катализатора на время желатинизации совмещенного связующего

Катализатор	Время желатинизации, с, при температуре, °C		
	100	130	160
Без катализатора	57	39	33
n - C ₇ H ₈ O ₃	49	38	33
CCl ₃ COOH	51	35	32
NH ₂ OCCH=CHCOOH	48	36	33
Al ₂ (SO ₄) ₃ + (CH ₂) ₆ N ₄	50	27	23

Наибольшее снижение времени желатинизации наблюдается при применении комбинированного катализатора отверждения. Результаты, представленные в табл.2, свидетельствуют о том, что оптимальным количеством этого катализатора является 3% от массы абсолютного сухого связующего

Таблица 2

Влияние количества катализатора на время желатинизации
совмещенного связующего

Количество катализатора, %	Время желатинизации, с, при температуре °С		
	100	130	160
0	57	39	33
1	57	35	32
3	50	27	23
5	44	25	23

Проведенный термогравиметрический анализ показал, что кривая ТГ совмещенного связующего имеет более крутой наклон (рис.1, а, б). Это свидетельствует о том, что процесс отверждения в присутствии катализатора проходит с большей скоростью. Значительная потеря массы в этот период объясняется, по-видимому, удалением из системы воды, аммиака и формальдегида. На основании данных термогравиметрического анализа установлено, что эффективная энергия активации процесса отверждения совмещенного связующего при введении катализатора снижается с 67,0 до 51,5 кДж/моль.

Исследование кинетики изменения содержания метилольных групп и свободного формальдегида при термообработке совмещенного связующего (рис.2) показало, что в присутствии катализатора константа скорости изменения метилольных групп увеличивается в 1,7 раза (с 0,0168 до 0,0293 л/(моль·с)), а константа скорости изменения свободного формальдегида в 2 раза (с 0,0262 до 0,0520 л/(моль·с)).

О степени отверждения совмещенного связующего судили по количеству веществ, экстрагируемых ацетоном и растворимых в воде. Результаты определения степени отверждения совмещенного связующего, подвергнутого термообработке в течение 10 мин, представлены в табл.3. Анализ данных показывает, что в присутствии катализатора высокая степень отверждения связующего достигается при температуре 130°С.

Результаты испытаний пластиков, изготовленных при температуре 130°С из пресо-композиций состава, мас. %: березовые опилки – 65, совмещенное связующее – 35, представлены в табл.4.

Таблица 3

Влияние температуры отверждения на количество веществ, растворимых в воде (в числителе) и экстрагируемых ацетоном (в знаменателе)

Температура обработки, °С	Количество веществ, %	
	без катализатора	с катализатором
120	<u>28,9</u>	<u>20,7</u>
	26,2	24,2
130	<u>19,0</u>	<u>12,2</u>
	10,4	7,1
140	<u>15,4</u>	<u>10,9</u>
	9,1	4,1
150	<u>12,8</u>	<u>6,4</u>
	2,4	3,2
160	<u>7,7</u>	<u>5,5</u>
	6,4	2,3

Таблица 4

Физико-механические свойства древесных пластиков

Время выдержки в прессе, мин/мм	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %
1,5*	1350	87,6	2,1
1,5	1340	87,5	1,4
1	1350	80,5	1,6
0,5	1340	78,5	1,6

* Пластик изготовлен на основе совмещенного связующего без катализатора.

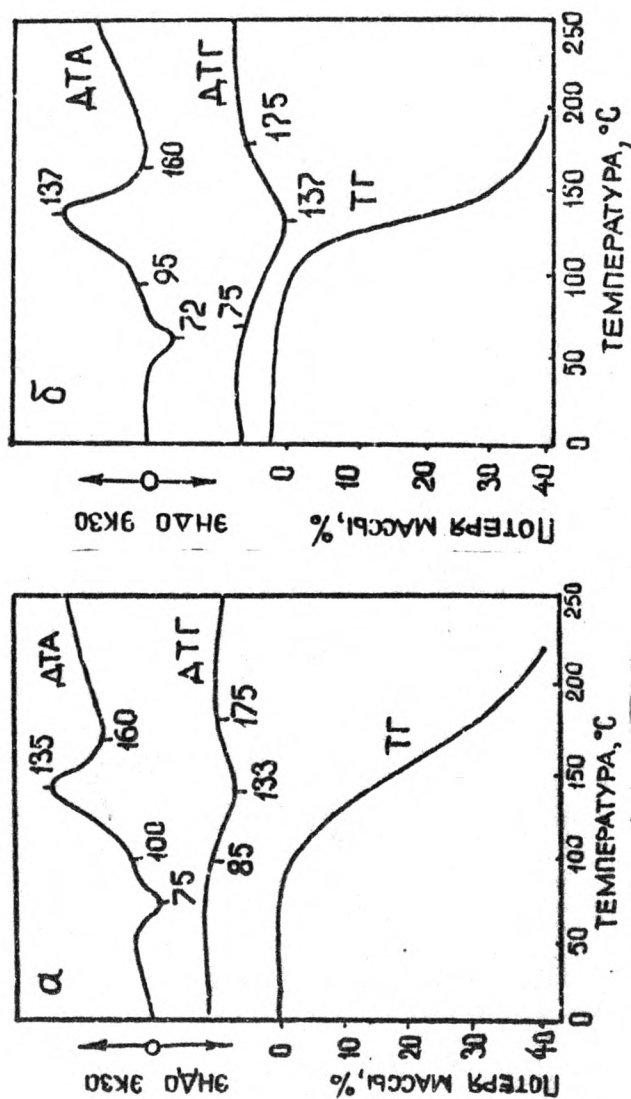


Рис.1 Дериватограммы совмещенного связующего без катализатора (а) и с катализатором (б)

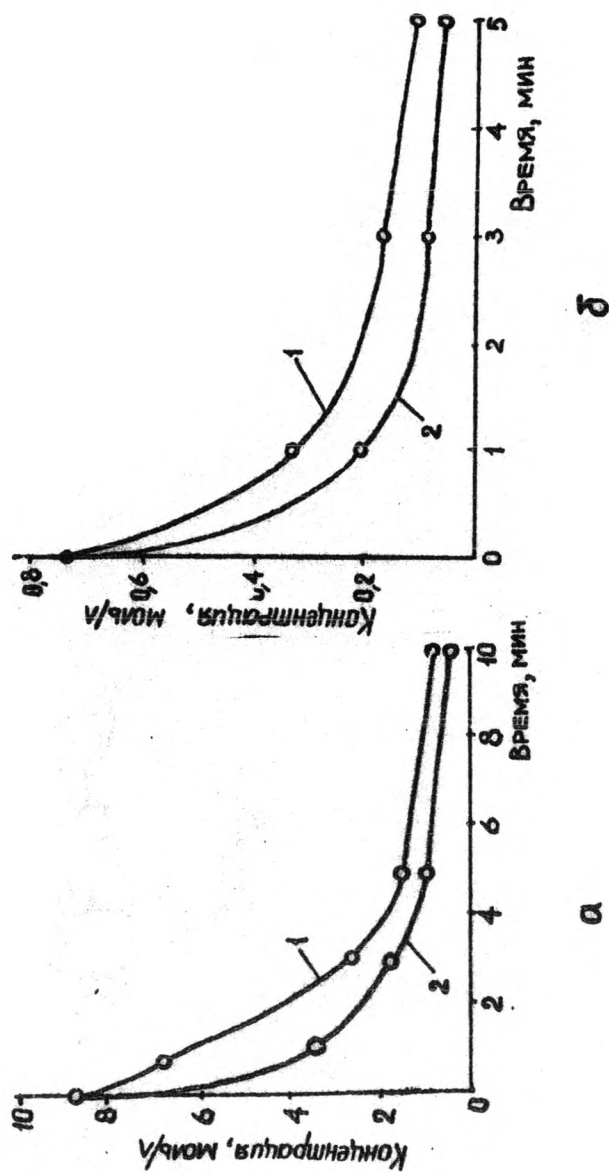


Рис.2. Кинетические кривые изменения количества метильных групп (а) и свободного формальдегида (б) при отверждении совмещенного связующего без катализатора (1) и с катализатором (2)

Использование катализатора позволяет получить пластики с высокими показателями физико-механических свойств при времени выдержки в прессе 0,5 мин/мм толщины изделия.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что комбинированный катализатор, состоящий из равных количеств ГМГА и сульфата алюминия, увеличивает скорость и степень отверждения совмещенного связующего. Применение комбинированного катализатора позволяет в два раза по сравнению с существующими режимами сократить время прессования при сохранении высоких показателей физико-механических свойств материала.

УДК 674.815-41

П.А.Хотилович, В.С.Чиркова, О.А.Мороз
(Ленинградская лесотехническая академия)

ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ОТВЕРЖДЕННОГО КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ЕГО ОСНОВЕ

Одним из основных источников выделения формальдегида из древесностружечных плит является связующее. Токсичность его в значительной степени зависит от содержания свободного формальдегида в смоле [1], от температуры, продолжительности отверждения и применяемого отвердителя [2]. Существуют два направления в решении проблемы получения связующего пониженной токсичности: синтез новых карбамидоформальдегидных олигомеров путем совместной поликонденсации карбамида, формальдегида и других соединений [3] и модификация промышленных карбамидоформальдегидных смол [4, 5].

Наши исследования были направлены на разработку составов связующего пониженной токсичности и получение древесностружечных плит на их основе.

Использовали модификацию промышленных карбамидоформальдегидных смол с применением соединений аммония, способных к взаимодействию со свободным формальдегидом, всегда присутствующим в смоле. Для этого применяли промышленные карбамидоформальдегидные смолы марки КФ-МГ

(БП) с содержанием свободного формальдегида 0,3% и марки КФ-0,15 с содержанием свободного формальдегида 0,15%. В качестве соединений аммония использовали соли сильных кислот: сульфат аммония, моноаммонийфосфат, диаммоний - фосфат, как наиболее реакционноспособные по отношению к формальдегиду. Соли аммония вводили в количестве 2% от массы абсолютно сухой смолы в виде водных растворов.

Отверждение связующего, нанесенного на бумажные фильтры диаметром 50 мм, осуществляли в горячем прессе между листами фольги при удельном давлении 1,3 МПа. Отвержденные образцы для стабилизации влажности помещали на сутки в эксикатор. Часть фильтров брали для определения сухих веществ, а другую (4...6 фильтров) помещали в стеклянные банки над дистиллированной водой для эмиссии формальдегида в течение 4 ч при 60°C. Поглощенный водой формальдегид определяли йодометрическим методом.

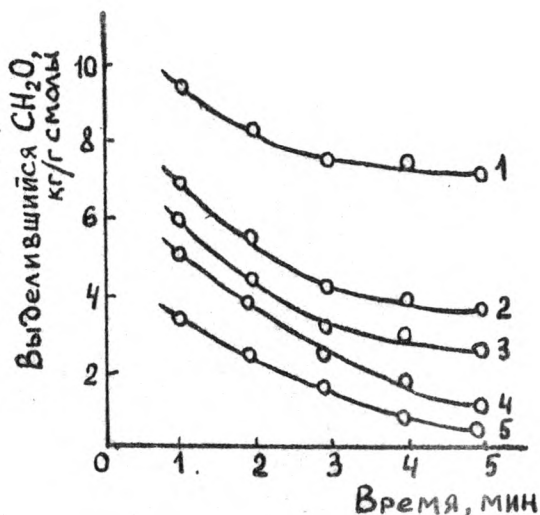
Изучали влияние условий отверждения (температуры, продолжительности прессования) и состава связующего на эмиссию формальдегида. В качестве контроля использовали связующее на основе смолы марки КФ-0,15 и хлорида аммония, которое отверждали при температурах 100, 120, 140, 160, 180°C в течение 1, 3, 5 мин. Содержание формальдегида, выделяющегося из отвержденных образцов, в значительной степени зависит от условий отверждения и уменьшается с увеличением температуры и продолжительности отверждения (рисунок). При температуре 100°C, соответствующей температуре отверждения связующего во внутреннем слое древесностружечной плиты, выделяется в 2,5 раза больше формальдегида независимо от времени отверждения, чем при температуре 160°C, соответствующей температуре внешних слоев плиты.

В табл.1 представлены характеристики свойств связующего на основе смол с разными содержаниями свободного формальдегида и солей аммония, а также данные по эмиссии формальдегида из отвержденных составов. Отверждение связующих составов проводили при температурах 100 и 160°C в течение 5 мин, т.е. в условиях, наиболее полно соответствующих технологическому процессу изготовления ДСП.

Анализ данных показывает, что время желатинизации сос-

Выделение формальдегида из отвержденной карбаминоформальдегидной смолы в зависимости от продолжительности отверждения и температуры, °С

1 - 100;
2 - 120; 3 - 140;
4 - 160; 5 - 180



тавов находится в пределах 55...93 с при 100°С и 20...30 ч при 20°С, pH связующего – в пределах 6...7,5 и не оказывает значительного влияния на вязкость смолы.

Количество свободного формальдегида в связующем перед отверждением, определенное сульфитным методом [6], составляет 0,05...0,08% от контрольных образцов на основе смолы и хлорида аммония и не определяется в составах, содержащих другие соли аммония. Введение солей сульфата и фосфатов аммония в смолу КФ-0,15 снижает выделение формальдегида из отвержденного связующего в 1,5...2,5 раза при температуре 100°С и в таких же пределах при 160°С по сравнению с выделением формальдегида из образцов смолы, отвержденных с хлоридом аммония. При этом количество формальдегида, выделяющегося из отвержденного связующего, во всех случаях тем больше, чем больше его содержится в свободном состоянии в смоле.

Известно, что при добавлении к карбаминоформальдегидной смоле солей аммония уже при комнатной температуре происходит выделение кислоты, которая оказывает каталитическое действие на процесс отверждения связующего [2]. С повышением температуры этот процесс ускоряется, что приводит

Таблица 1

Характеристика свойств связующего

Состав связующего	pH	Температура, °С, при времени желатинизации		Массовая доля формальдегида, мг/г смолы, после термообработки связующего, °С	
		100, °С	20, °С	100	160
КФ-О,15 + NH_4Cl	6,8	75	29	2,69	1,01
КФ-О,15 + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,0	78	20	1,05	0,86
КФ-О,15 + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6,1	55	18	1,51	0,40
КФ-О,15 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,6	93	19	1,25	0,64
КФ-МТ (БП) + NH_4Cl	5,6	57	23	6,61	3,18
КФ-МТ (БП) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,8	65	20	5,54	2,24
КФ-МТ (БП) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5,8	56	15	6,64	—
КФ-МТ (БП) + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	7,4	74	16	5,27	—

Таблица 2

Физико-механические свойства ДП

Состав связующего	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при		Разбухание за 24 ч, %	Массовая доля формальдегида, мг/100 г плиты
		статическом изгибе, МПа	растяжении перпендикулярно плоскости, МПа		
КФ-0,15 + NH ₄ Cl	765	30,2	0,45	25,2	22,0
КФ-0,15 + (NH ₄) ₂ SO ₄	770	30,9	0,42	27,0	16,4
КФ-0,15 + NH ₄ H ₂ PO ₄	780	27,4	0,35	26,4	18,6
КФ-0,15 + (NH ₄) ₂ HPO ₄	790	30,6	0,48	26,0	17,5
КФ-МТ (БП) + NH ₄ Cl	770	29,7	0,50	21,8	48,3
КФ-МТ (БП) + (NH ₄) ₂ SO ₄	750	31,3	0,35	24,3	46,7

к снижению количества метилольных групп и эфирных связей, способных отщеплять мономерный газообразный формальдегид [7]. Использование в составах связующего сульфата и фосфатов аммония, являющихся хорошими отверждающими средствами, способствует интенсификации процессов отверждения, что приводит к значительному снижению выделения формальдегида из отвержденного связующего (см. табл. 1).

На основе разработанных составов связующего в лабораторных условиях были изготовлены трехслойные древесностружечные плиты при следующем режиме прессования: температуре 160°C , продолжительности 0,3 мин/мм толщины плиты, удельном давлении 2,0 МПа. Расход смолы – 10% от массы древесных частиц. Токсичность древесностружечных плит определяли по измененному методу WKI: образцы плит размером 25x25 мм, помещенные в банки над водой, выдерживали в шкафу при температуре 60°C в течение 4 ч. Формальдегид, выделяющийся из плит, определяли йодометрическим методом.

Испытания плит (табл. 2) показали, что введение солей аммония в состав связующего на основе карбамидоформальдегидных смол марок КФ-МГ (БП) и КФ-О,15 позволяет получить древесностружечные плиты, имеющие физико-механические показатели на уровне показателей контрольных плит с хлоридом аммония и удовлетворяющие требованиям ГОСТ 10632-77.

Массовая доля формальдегида, выделяющегося из ДСП при использовании в составе связующего сульфата и фосфатов аммония, снижается на 20...30% по сравнению с массовой долей формальдегида, выделяющегося из контрольных плит. Плиты на основе смолы КФ-МГ (БП) с повышенным содержанием свободного формальдегида выделяют в два раза больше формальдегида, чем плиты на смоле КФ-О,15, что согласуется с данными по токсичности этих связующих.

Выводы. 1. Токсичность отвержденного связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы в значительной степени зависит от содержания свободного формальдегида в смоле.

2. Применение солей аммония в составе связующего снижает выделение формальдегида из отвержденного связующего в 2...2,5 раза, а токсичность древесностружечных плит на 20...30%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer B., Hermanns K., Smith D.C. Formaldehyde release from ureaformaldehyde bonded wood products // *J. of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium*, 1984. N 40. S. 27-39.

2. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесная пром-сть, 1984. 224 с.

3. Дронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Карбамидоформальдегидные смолы для производства малотоксичных древесностружечных плит//Плиты и фанера: Обзор,информ.1987.№ 1.31с.

4. Азаров В.И. Применение модифицированных карбамидоформальдегидных смол в деревообрабатывающей промышленности. М.: Лесная пром-сть, 1981. 86 с.

5. Тиме Н.С., Меньшикова Н.Г. Влияние катализаторов на процесс отверждения карбамидоформальдегидной смолы в условиях получения древесноволокнистых плит средней плотности//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз,сб. Свердловск, 1982. С.33-39.

6. ГОСТ 14231-78. Смолы карбамидоформальдегидные. М.: Изд-во стандартов, 1980. 17 с.

7. Уокер В. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. 602 с.

УДК 674.815-41

А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных
И.Ф.Козловский, И.М.Шевко

(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ДСП НА ОСНОВЕ КАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ТЕХНИЧЕСКИМИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ

На кафедре древесных пластиков и плит лесотехнической академии разработана композиция совмещенного связующего на основе карбамидной смолы и технических лигносульфонатов с персульфатом аммония, позволяющая заменить 20...30% карбамидной смолы многотоннажным отходом сульфит-

ного производства целлюлозы [1]. Промышленные испытания древесностружечных плит на основе совмещенного связующего показали, что плиты имеют более высокие показатели водостойкости по сравнению с показателями контрольных плит на основе карбамидной смолы с хлоридом аммония [2]. Это дало основание приступить к разработке связующего, содержащего карбамидную смолу и лигносульфонаты, для ДСП повышенной водостойкости.

Наиболее гидрофильным компонентом совмещенного связующего является лигносульфонат, поэтому основные усилия направлены на образование нерастворимого полимерного комплекса лигносульфонат-карбамидная смола в условиях получения древесностружечных плит. С этой целью в композицию окисленных лигносульфонатов вводили ионы поливалентных металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} в виде солей органических и неорганических кислот. Ионы данных металлов могут образовывать ионные и координационные связи с реакционными группами лигнина, а также окислять его [3, 4].

Использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ и технические лигносульфонаты на Са-Na основании Сысского ЦБК. Перед добавлением персульфата аммония лигносульфонаты нейтрализовали до pH 6 едким натром. Количество $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ составляло 6% от массы абсолютно сухого лигносульфоната. Соли металлов вводили в виде 20-процентного водного раствора.

Исследования показали, что соли меди, цинка и алюминия несколько снижают время отверждения связующего, при этом его жизнеспособность сохраняется на требуемом уровне (табл.1)

Введение сульфата двухвалентного железа вызвало резкое уменьшение жизнеспособности связующего. Даже в присутствии небольших количеств FeSO_4 происходит быстрое нарастание вязкости связующего, что делает его непригодным для использования в производстве ДСП. Во всех случаях введение ионов металлов повышает водостойкость совмещенного связующего (табл.2). Так, в композиции с 20% лигносульфонатов содержание веществ, растворимых в воде, в присутствии 0,5% CuSO_4 снижается в среднем на 25% по сравнению с этим показателем

Таблица 1

Влияние композиции связующего на время желатинизации

Добавки	Количество добавок, % от абс.сух. ЛС	Время желатинизации связующего в зависимости от количества ЛС, %			
		при 100°Сс		при 20°Сч	
		20	30	20	30
-	-	85	80	12	12
Сульфат меди	0,2	82	76	16	7
	0,5	78	68	13	7
	1,0	74	64	10	4
	2,0	60	58	7	4
Ацетат меди	0,2	75	74	15	12
	0,5	68	62	15	12
Сульфат цинка	0,2	86	82	15	7
	0,5	84	78	12	6
	1,0	80	73	12	6
	2,0	72	66	7	5
Ацетат цинка	0,2	87	85	15	12
	0,5	82	80	15	12
Сульфат алюминия	0,2	85	78	12	8
	0,5	81	75	10	8
	1,0	75	68	8	7
	2,0	68	62	7	6
Сульфат железа (II)	0,1	79	80	6	5
	0,2	70	69	3	3
Сульфат магния	0,2	102	90	16	10
	0,5	98	89	16	7
	2,0	90	83	10	7

Таблица 2

Влияние солей металлов на водостойкость совмещенного связующего, отвержденного в течение 5 мин при 100°C

Добавки	Количество добавок, % от абс.сух. ЛС	Содержание веществ, растворимых в воде, %, в зависимости от количества ЛС в связующем, %	
		20	30
1	2	3	4
—	—	18,7	20,5
Сульфат меди	0,5	14,5	17,8
	1,0	14,4	17,5
	2,0	14,2	17,4
Ацетат меди	0,5	13,2	14,1
Сульфат цинка	0,5	15,3	16,0
	1,0	15,1	15,7
Ацетат цинка	0,5	16,0	17,2
Сульфат алюминия	0,5	15,7	18,5
	1,0	15,5	18,4
	2,0	15,2	18,3
Сульфат магния	0,5	16,9	19,8
	1,0	16,6	19,6
Сульфат железа (П)	0,5	17,3	20,0

в связующих без модифицирующей добавки (табл.2). Дальнейшее увеличение концентрации солей сульфата меди в связующем практически не влияет на водостойкость связующего.

При изучении влияния условий модификации лигносульфонатов на свойства совмещенного связующего использовали метод планирования эксперимента по схеме латинского квадрата 3х3 (табл.3-5) [5].

Таблица 3

Исходные данные

Факторы	Обозначения факторов	Уровни факторов	
		обозначение	значение
рН лигносульфоната	А	a_1	6,5
		a_2	7,0
		a_3	7,5
Содержание $(NH_4)_2S_2O_8$, %	В	b_1	5,0
		b_2	6,0
		b_3	7,0
Количество $CuSO_4$, %	С	c_1	0,2
		c_2	0,5
		c_3	0,8

Рассматривали влияние указанных факторов при температуре $100^{\circ}C$ в течение 5 мин на время желатинизации связующего (y_1), содержание водорастворимых веществ (y_2) и свободного формальдегида (y_3) в нем.

Таблица 4

Экспериментальные данные – содержание водорастворимых веществ в совмещенном связующем

Результаты наблюдений				Итоги по строкам
А	В			
	В ₁	В ₃	В ₂	
а ₂	с ₃ 15,09	с ₂ 15,15	с ₁ 16,27	A ₂ = 46,51
а ₁	с ₂ 17,06	с ₁ 17,84	с ₃ 17,19	A ₁ = 52,09
а ₃	с ₁ 19,69	с ₃ 18,93	с ₂ 18,10	A ₃ = 56,72
Итоги:				
по столбцам	B ₁ = 51,84	B ₃ = 51,92	B ₂ = 51,56	
по букве	C ₁ = 53,80	C ₂ = 50,31	C ₃ = 51,21	

Таблица 5

Дисперсионный анализ				
Источник дисперсии	Число степеней свободы	Сумма квадратов	Средний квадрат	Критерий Фишера
A	2	17,43	8,715	54,490
B	2	0,02	0,01	0,062
C	2	2,21	1,105	6,906
Остаток (ошибка)	2	0,32	0,16	$F_{\text{табл.}} = 5,3$
Общая сумма	8	19,98	—	—

Значимым оказалось влияние факторов A ($F_a > F_{\text{табл.}}$) и C.

Было получено уравнение регрессии, описывающее влияние указанных факторов на содержание водорастворимых веществ в отвержденном связующем:

$$y_2 = 17,15 + 0,77x_1 - 0,43x_3 + 0,013x_2, \quad (1)$$

где $x_1 = A$, $x_2 = B$, $x_3 = C$.

Если пренебречь влиянием фактора B (содержание персульфата аммония), то уравнение примет вид $y_2 = 17,5 + 0,77x_1 - 0,43x_3$.

При анализе полученного уравнения можно отметить, что наибольшее влияние на водостойкость совмещенного связующего оказывает величина pH лигносульфоната. Содержание водорастворимых веществ в связующем снижается при уменьшении pH, поскольку в этом случае катализируется процесс отверждения основного компонента совмещенного связующего – карбамидной смолы. Увеличение количества сульфата меди в лигносульфонате также вызывает снижение содержания водорастворимых веществ.

В аналогичной схеме были получены уравнения регрессии, описывающие влияние данных трех факторов (см. табл. 3) на содержание свободного формальдегида в отвержденном связующем (y_3) и время желатинизации при 100°C (y_1):

$$y_1 = 77,33 + 2,83x_1 - 16x_2 - 2,83x_3, \quad (2)$$

$$y_3 = 0,759 - 0,069x_1 - 0,097x_2 + 0,06x_3. \quad (3)$$

В этих уравнениях незначимым оказалось влияние количества сульфата меди. Уменьшить содержание свободного формальдегида в связующем и, следовательно, в плитах можно при увеличении pH лигносульфоната и количества персульфата аммония. Оптимальные условия модификации лигносульфонатов: pH 7, содержание $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -5, CuSO_4 -0,3% от массы абсолютно сухого лигносульфоната.

Были изготовлены трехслойные древесностружечные плиты на основе связующего, содержащего карбамидную смолу и лигносульфонаты, модифицированные по разработанному режиму. Содержание связующего в наружных слоях 15, во внутреннем слое - 12% от массы абсолютно сухой древесины. Плиты испытаны по стандартной методике. Эмиссию формальдегида определяли методом WKI после выдержки образцов в течение 4 ч при 60°C. Концентрацию формальдегида в растворе определяли фотокалориметрически с ацетилацетоном.

Свойства древесностружечных плит с совмещенным связующим в зависимости от количества лигносульфонатов, %

	100% КФ-МТ	15/20*	15/30*
Плотность, кг/м ³ . . .	710	720	
Предел прочности, МПа:	а		
при статическом изгибе	25,6	30,8	32,4
при растяжении перпендикулярно поверхности	0,35	0,42	0,53
Разбухание за 24 ч, %	8,8	5,1	4,8
Эмиссия формальдегида, мг/100 г плиты	36,4	21,6	17,2

* В числителе - ЛС в наружном, в знаменателе - во внутреннем слое.

Перед осмолением древесные частицы были обработаны парафином в количестве 1% от массы абсолютно сухой древесины. Температура прессования 160°C , его продолжительность 0,3 мин/мм. Испытания плит показали эффективность применяемого связующего на основе карбамидной смолы и технических лигносульфонатов, обработанных персульфатом аммония и сульфатом меди. Полученные плиты по своим свойствам соответствуют требованиям действующего стандарта, предъявляемым к водостойким плитам, при этом достигается значительная экономия карбамидной смолы.

Литература

1. Ас. 1237433 СССР. МКИ⁴ В 27 N 3/02. Способ получения древесностружечных плит/А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, Б.В.Рошмаков и др. (СССР)//Открытия. Изобретения. 1986. № 22. С.70.

2. Влияние композиции связующего с техническими лигносульфонатами на свойства древесностружечных плит/Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Шембах А.П., Козловский И.Ф.//Повышение эффективности производства древесных плит: Сб.трудов ВНИИдрев. Балабаново. 1986. С.15-20.

3. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. М.: Лесная промышленность. 1964. 864 с.

4. Smith P.K., Mc Donought T.Y. Transition metal ion catalysis of the reaction of a residual Lignin-related compound with alkaline hydrogen peroxide //Svensk papperstidning. 1985. Vol.2. N 12. R. 106-112.

5. Маркова Е.В., Лисенков А.Н. Планирование эксперимента в условиях неоднородностей. М.: Наука, 1973. С.15-29.

УДК 674.85-41

А.П.Штембах, Л.П.Коврижных
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ С ТЕХНИЧЕСКИМИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ

Продолжительность использования изделий из древесностружечных плит определяется стабильностью их прочностных свойств. Опыт эксплуатации плит внутри помещений показал, что они используются 15...20 лет. При этом материал подвергается воздействию таких факторов, как старение связующего, нагревание, увлажнение и высушивание, которые оказывают влияние на прочность плит и стабильность их размеров. Долговечность ДСП оценивалась методами ускоренного старения. Для древесностружечных плит на основе карбамидного связующего во Французском техническом центре древесины (СТВ) разработан метод, включающий 3 повторяющихся цикла [1]: вымачивание в воде при 20°C 3 ч; замораживание при температуре - 12°C 1 ч; высушивание при температуре 70°C 3 ч.

Результаты, полученные при испытании плит по методу СТВ, хорошо согласуются с результатами двухгодичных натуральных испытаний.

Исследовали долговечность древесностружечных плит лабораторной и опытно-промышленной партий на основе карбамидной смолы и лигносульфонатов, модифицированных персульфатом аммония [2]. Окисленным лигносульфонатом замешали до 30% карбамидной смолы (табл.1). Древесностружечные плиты на основе совмещенного связующего имели высокие значения прочности и водостойкости. Следовало сравнить их устойчивость при длительной эксплуатации с устойчивостью контрольных плит без лигносульфонатов.

Условия изготовления плит: температура прессования 160°C, максимальное удельное давление 2,2 МПа, продолжительность прессования 0,3 мин/мм. Содержание связующего в слоях, % от массы абс.сух.древесины: наружных - 15, внутреннем - 12.

Таблица 1

Композиция связующего для древесностружечных плит

Компоненты связующего	Содержание компонентов по сло - ям, %	
	наружным	внутреннему
Смола КФ-МТ		78
	78	73
		68
		20
Лигносульфат на Са-На основании (рН 6)	20	25
		30
Персульфат аммо- ния	2	2
Контрольные плиты: (смола КФ-МТ÷1% NH ₄ CL)	100	100

После каждого цикла ускоренного старения плит определяли прочность при статическом изгибе и разбухание по толщине. Установили, что применение в композиции совмещенного связующего 20...30% лигносульфонатов с персульфатом аммония не снизило устойчивости ДСП к ускоренному старению в данных условиях испытаний (табл.2). Плиты имели более высокие значения показателей прочности и водостойкости по сравнению с теми же показателями контрольных образцов. Остаточная прочность при статическом изгибе ДСП на основе совмещенного связующего составила 51% от первоначального значения для промышленной и 46% для лабораторной партий плит. Контрольные плиты сохранили лишь 37% первоначальной прочности на статический изгиб. Увеличение разбухания после трех циклов ускоренного старения для плит с карбамидной смолой и совмещенным связующим составило в среднем 60%. Но поскольку исходные значения разбухания по толщине у плит с совмещенным связующим были на 40% ниже, чем у контрольных образцов,

Таблица 2
Влияние ускоренного старения на свойства ДСП

Содержание ЛС, %, в слоях		Предел прочности при стати- ческом изгибе, МПа				Разбухание по толщине, %			
		Исходные образцы		Циклы испытаний		Исходные образцы	Циклы испытаний		
наружных	внутрен- ним	1	2	3	1		1	2	3
		Лабораторные образцы				Промышленные образцы			
20	20	24,2	11,2	9,8	9,0	16,4	19,9	21,1	25,8
	30	26,9	16,1	13,8	12,4	16,2	19,4	21,1	23,0
20	20	30,8	17,2	15,0	14,1	12,6	17,6	20,8	21,0
	30	31,6	18,5	16,5	16,2	10,8	15,8	17,5	17,8
Контрольные									
плиты									
(100% КФ-МТ+1% NH ₄ Cl)		21,5	10,0	9,4	8,0	18,4	21,4	24,3	29,7

конечные значения этого показателя для плит с ЛС после ускоренного старения также остались на более низком уровне. Это свидетельствует о достаточно высокой прочности склеивания древесных частиц в плите и устойчивости совмещенного связующего к термогидролитической обработке.

Исследовали также кинетику разбухания плит в воде при испытаниях в течение 20 сут (рис.1). На протяжении всего времени испытаний плиты с 20% ЛС имели разбухание в среднем на 30% ниже уровня разбухания контрольных плит, что наглядно показывает гидролитическую устойчивость клеевых соединений совмещенного связующего с древесиной.

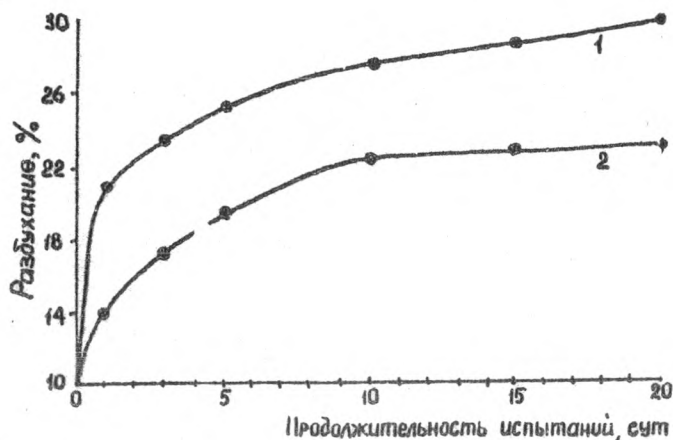


Рис.1. Влияние композиции карбамидного связующего на длительную водостойкость ДСП на основе КФ-МП с 1% NH_4Cl (1) и на основе связующего: 78% КФ-МП+20% ЛС + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2)

Для прогноза долговечности плит определяли энергию активации процесса старения, для чего образцы плит подвергали испытанию в воде при температурах 40 и 70°C. По результатам испытаний на статический изгиб строили графики (рис.2), на которых параллельно оси абсцисс про-

водили прямые, отсекающие отрезки кривых на заданном уровне сохранения первоначальной прочности (80%). Численные значения этих отрезков логарифмировали и полученные величины откладывали на графиках в координатах ($\lg T, T^{-1}$) (рис.3). По полученным точкам проводили прямые до пересечения с осью T^{-1} и графически определяли тангенс угла наклона этих прямых [1]: $\operatorname{tg} \alpha = E/2,3R$.

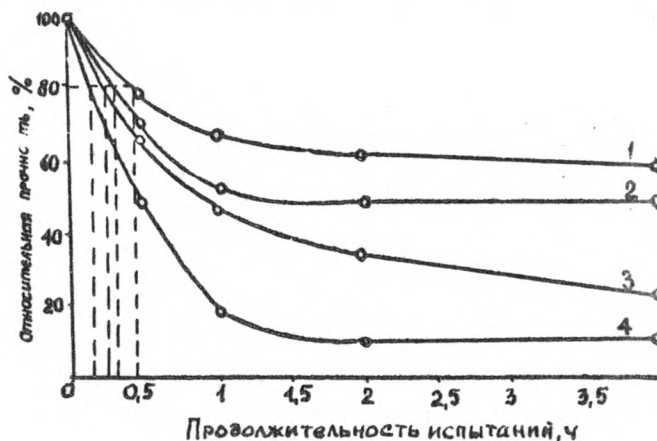


Рис.2. Прочность ДСП:

- 1,3 — на основе совмещенного связующего: 68% КФ-МГ + 30% ЛС + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$;
- 2,4 — на основе КФ-МГ с 1% NH_4Cl ;
- 1,2 — испытания в воде при температуре 40°C;
- 3,4 — испытания в воде при температуре 70°C

Для плит на основе совмещенного связующего с 20% лигносульфонатов энергия процесса старения составила 66,9, для контрольных плит без лигносульфоната — 54,6 кДж/моль. Полученные значения энергии активации процесса старения соответствуют значениям $E_{\text{акт}}$ термической деструкции гемицеллюлоз (50...70 кДж/моль) [3], т.е. под влиянием термогидролитической обработки в первую очередь разрушаются клеевые соединения с древесиной.

Таким образом, замещение до 30% карбамидных смол

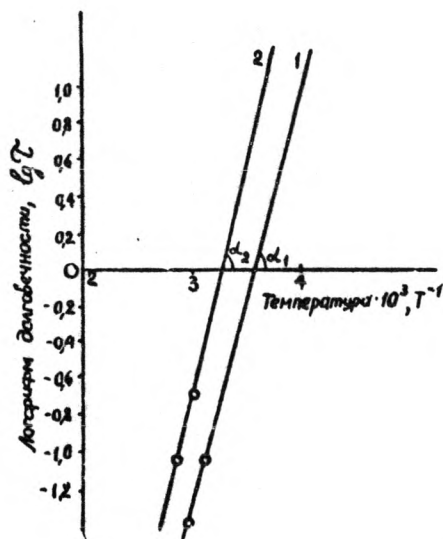


Рис.3. Графическое определение энергии активации ускоренного старения ДП на основе КФ-МТ с 1% NH_4Cl (1) и на основе совмещенного связующего с 20% ЛС (2)

лигносульфонатами, обработанными персульфатом аммония, не снижает срока эксплуатации плит. Более того, древесно-стружечные плиты на основе совмещенного связующего показали более высокую устойчивость к ускоренному старению по сравнению с устойчивостью контрольных образцов плит без лигносульфонатов.

Литература

1. Хрулев В.М., Мартынов К.Я. Долговечность древесно-стружечных плит. М.: Лесная промышленность, 1977. 168с.
2. Ас. 1237433. СССР. МКИ В 27 N 3/02. Способ получения древесностружечных плит /А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, Б.В.Рошмаков и др. (СССР) //Открытия. Изобретения. 1986. № 22. С.70

3. Ramiach M.V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and Lignin // J. of Applied Polymer Science. 1970. №5. P. 1328 - 1338.

УДК 674.815-41

В.М.Балакин, В.В.Глухих, А.Н.Быстров,
Л.Ю.Чебыкина, В.А.Кузовников
(Уральский лесотехнический институт)

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗОЛЬНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

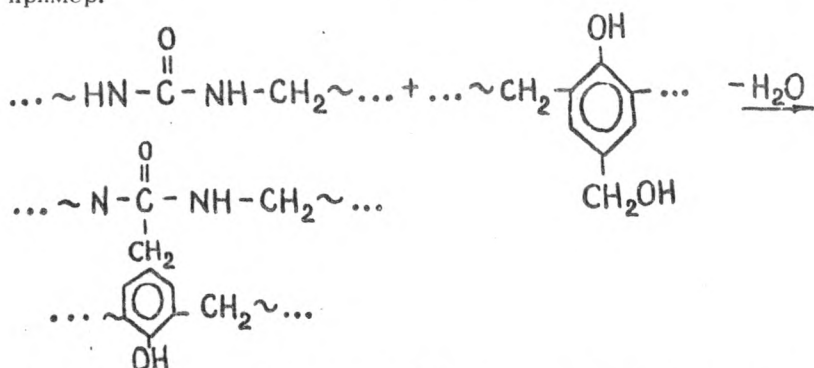
В производстве древесностружечных плит (ДСП) в нашей стране в качестве основного компонента связующих используются только карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО), несмотря на такие их недостатки, как токсичность и низкая водостойкость. Рядом научных и опытно-промышленных исследований установлено [1], что можно получать нетоксичные атмосферостойкие ДСП на основе фенолоформальдегидных смол (ФФС). Однако до настоящего времени эта технология не внедрена в промышленности из-за недостаточного объема производства ФФС.

Целями данной работы являлись изучение влияния небольшого количества добавок резольных фенолоформальдегидных смол к карбамидоформальдегидным олигомерам на свойства этих смесей и ДСП и поиск связующих, перспективных для практического применения.

Выбор направления исследования был обусловлен следующими теоретическими и практическими предпосылками. Известно, что смеси КФО с фенольными соединениями [2] и новолачными фенолоформальдегидными смолами позволяют получать древесные композиционные материалы с улучшенными физико-механическими показателями и пониженной токсичностью.

сичностью (обусловленной выделением из изделий формальдегида). Однако для достижения этого требуется введение в состав связующих значительных количеств новолачных ФФС.

Мы предполагали, что резольные ФФС будут более эффективными модификаторами КФО, чем новолачные, так как имеют более высокую теоретическую функциональность при взаимодействии с КФО за счёт реакций метилольных групп, на - пример:



При этом может достигаться большая степень химического превращения функциональных групп КФО (в том числе и его сшивки).

Вполне вероятно, что при отверждении связующего будут образовываться и взаимопроникающие полимерные сетки [3] немодифицированных цепей КФО и ФФС.

Промышленное применение найденных эффективных композиций можно рекомендовать предприятиям, выпускающим ДСП и фанеру, в том числе имеющим собственное производство КФО и резольных ФФС.

В качестве основного компонента связующего в работе были использованы промышленные образцы карбамидоформальдегидной смолы КФ-МГ. Изучали жидкие фенолоформальдегидные смолы (СФЖ-3013, СФЖ-3014, СФЖ-339), резорцин, алкилрезорциновые олигомеры и композиции на их основе (ФР-100, СФ-280, СФ-282), а также смолообразные фенол-содержащие отходы некоторых химических и лесохимических

производств. Для отверждения связующих применяли известные отвердители: водные растворы хлористого аммония, сульфата алюминия, паратолуолсульфокислоты, уротропина.

Методики получения и анализа свойств связующих и лабораторных образцов ДСтП были аналогичны описанным в работе [2].

Свойства смесей Резольные ФФС хорошо совмещаются со смо-
КФ-МТ и резоль- лой КФ-МТ в изученных соотношениях (до
ных ФФС 10:100 мас.ч сухих веществ). Такие компо-
зиции по жизнеспособности не уступают ис-
ходной смоле КФ-МТ, имеют полную смешиваемость с водой в
объемном соотношении 1:2. Некоторые их физико-химические
свойства приведены в табл.1.

Таблица 1

Физико-химические свойства смолы КФ-МТ и некоторых
ее композиций с ФФС

ФФС	Массовая доля ФФС в смеси с КФ-МТ, %	рН	Услов- ная вязкость по ВЗ-4, с	Продолжи- тельность желатини- зации с 1% NH_4Cl при 100°C, с	Массовая доля, %	
					свобод- ного фор- мальде- гида	метилоль- ных групп
—	0	8,3	35	55	0,30	15,0
	1	9,0	27	40	0,17	13,4
СФЖ- 3013	5	9,5	50	59	0,12	15,2
	10	10,0	95	67	0,10	16,3
	1	7,0	135	64	0,10	12,3
СФ- 280	5	7,5	150	65	0,11	12,8
	10	8,5	316	66	0,09	13,6

Полученные данные показали, что по сравнению со смолой КФ-МТ исследуемые смеси олигомеров имеют меньшее со-
держание свободного формальдегида, пониженную скорость от-
верждения и повышенную вязкость, усиливающихся пропорцио-
нально доле резольной ФФС в композиции.

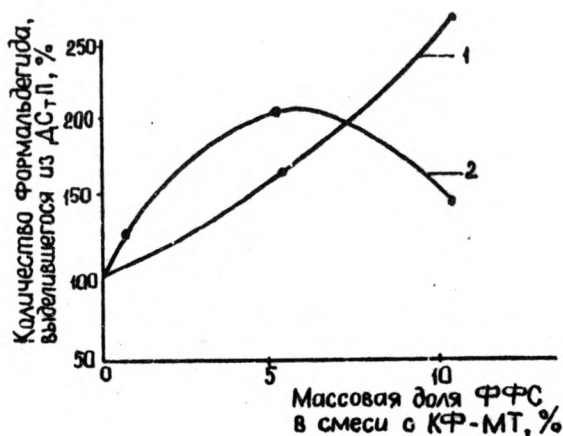
С целью достижения более высоких скоростей отверждения композиций были изучены свойства их смесей с различными отвердителями (сульфатом алюминия, паратолуолсульфокислотой, уротропином). Установлено, что наиболее приемлемым для практического применения является сульфат алюминия. Для многих композиций КФО с резольными ФФС продолжительность отверждения при 100°C составляет менее 60 с при содержании сульфата алюминия в связующем менее 1 мас.%. Исключение составляют смеси с высоким содержанием СФЖ-3014 и СФЖ-339, которые имеют такую же скорость отверждения при повышенной доле отвердителя в связующем (до 16 мас.%).

Применение уротропина не позволило в большинстве случаев получить высокие скорости отверждения связующих. Смеси с паратолуолсульфокислотой отличались высокими значениями вязкости сразу же после смешения компонентов.

В дальнейших исследованиях в качестве отвердителя применяли только водные растворы хлористого аммония и сульфата алюминия.

<p>Свойства ДСтП, полученных на основе смесей КФ-МТ и резольных ФФС</p>	<p>С каждым образцом связующего изготавливали по три-четыре плиты, которые выдерживали перед испытаниями в комнатных условиях в течение суток. Контрольными плитами служили ДСтП, полученные со смолой КФ-МТ, отвержденной хлористым аммонием. Выделение формальдегида определяли методом WKI для плит "возрастом" 2 и 15 сут.</p>
---	--

Результаты исследований показали, что использование композиций КФ-МТ и большинства изученных резольных ФФС приводит к значительно большему выделению формальдегида из ДСтП по сравнению с выделением из контрольных плит (рисунок).



Зависимость выделения формальдегида из связующего:

1 - КФ-МТ + СФЖ-339 + $Al_2(SO_4)_3$;

2 - КФ-МТ + СФЖ-3014 + $Al_2(SO_4)_3$

Добиться снижения токсичности плит (с учетом статистической значимости различий средних арифметических результатов измерений) не удастся при изменении температуры плит пресса (табл.2).

Уменьшение выделения формальдегида из плит наблюдалось при использовании в составе связующих ФФС на основе резорцина и его алкильных производных и фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3013 с отвердителем - сернокислым алюминием.

Со смолой СФЖ-3013, как наиболее перспективной для широкого практического применения, были опробованы различные сочетания составов связующих для трехслойных плит плотностью 750 кг/м^3 с соотношением наружных и внутреннего слоев 60:40 мас.ч.

Таблица 2

Влияние температуры плит пресса на свойства однослойных ДСтП плотностью 700 кг/м^3 со связующим состава КФ-МТ: : СФЖ : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ = 95 : 5 : 1 мас.ч.

Темпе- ратура плит пресса, °C	Выделение формальде- гида из плиты "воз- растом" двое суток, мг/100г плиты	Водо - погло- щение, %	Разбу- хание, %	Прочность плиты, МПа	
				при стати- ческом изгибе	при растя- жении пер- пендикуляр- но пласти
160*	47	86	32	15	0,57
130	44	62	19	22	0,76
140	56	73	20	19	0,47
150	42	101	32	20	0,35
160	62	62	22	22	0,73
170	49	84	24	15	0,36

* Контрольные плиты со связующим состава КФ-МТ: NH_4Cl = 100 : 1.

Свойства полученных образцов приведены в табл.3, 4.

Таблица 3

Выделение формальдегида из трехслойных ДСтП

Условное обозначение плит	Соотношение компонентов связующего, мас.ч.			Количество формальдегида, выделившегося из ДСтП, % относительно контрольных плит*, для образцов "возрастом",	
	КФ-МТ	$Al_2(SO_4)_3$	СФЖ-3013	сут	
				2	15
1 а	$\frac{100}{99,9}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0,1}$	81	82
1 б	$\frac{100}{99,5}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0,5}$	66	74
1 в	$\frac{100}{99}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{1}$	70	65
1 г	$\frac{100}{95}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{5}$	111	69
П а	99,9	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0,1}$	100	91
П б	99,5	$\frac{0}{1}$	0,5	90	86
П в	99	$\frac{0}{1}$	1	84	80
П г	95	$\frac{0}{1}$	5	93	94
Ш а	99,9	1	0,1	98	93
Ш б	99,5	1	0,5	89	87
Ш в	99	1	1	94	93
Ш г	95	1	5	103	104

* Контрольные плиты, полученные со связующими по слоям плит: наружному-КФ-МТ; внутреннему - КФ-МТ: NH_4Cl = 100 : 1 мас.ч.

Примечание. В числителе приведены значения для наружного слоя, в знаменателе - для внутреннего.

Таблица 4
Физико-механические показатели трехслойных ДСтП

Условное обозначение плит	Показатели свойств ДСтП, % относительно контрольных плит			
	Разбухание	Водопоглощение	Прочность на изгиб	Прочность на растяжение перпендикулярно пласти плит
1 а	82	94	107	104
1 б	76	72	120	123
1 в	76	70	141	131
1 г	74	66	168	114
П а	82	88	110	94
П б	81	90	115	121
П в	80	87	129	129
П г	79	80	146	118
Ш а	89	90	80	99
Ш б	81	82	85	96
Ш в	80	89	95	98
Ш г	79	83	133	102

Проверка статистической значимости различий результатов эксперимента показала, что при различных вариантах введения в состав связующих смолы СФЖ-3013 в количестве не менее 5 мас.ч. увеличивается предел прочности при статическом изгибе с сохранением других физико-механических показателей на уровне тех же показателей контрольных плит.

Статистически значимое снижение выделения формальдегида (до 35%) наблюдается только при введении СФЖ-3013 в количестве 0,5...1 мас.ч. в состав связующего внутреннего слоя (плиты 1 б и 1 в). При этом физико-механические показатели плит не ухудшаются.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что из ряда резольных фенолоформальдегидных олигомеров для модификации КФО могут быть использованы в производстве древесностружечных плит добавки смолы СФЖ-3013 и резорциноформальдегидных смол в композиции с сульфатом алюминия. При этом можно добиться снижения выделения формальдегида из плит на 35% с сохранением их физико-механических показателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесная пром-сть, 1984. 224 с.
2. Исследование влияния фенолов на свойства мочевино-формальдегидных олигомеров и древесностружечных плит/ Балакин В.М., Глухих В.В., Горбунова Ю.Ю. и др.//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1986. С.98-106.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 256 с.

УДК 678.32

А.Д.Синегибская, Т.А.Донская,
Н.П.Краснятов

(Братский индустриальный институт)

МОДИФИКАЦИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ЛИГНОСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ СУЛЬФАТ - ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Фенолоформальдегидные смолы нашли широкое применение в деревообрабатывающей промышленности в качестве лаков, эмалей, клеев. Например, при получении фанеры, древесно-

стружечных и древесноволокнистых плит фенолоформальдегидные смолы являются одним из самых распространенных связующих. Это обусловлено высокой их адгезией к древесине, изделия на их основе обладают высокой водо- и влажностойкостью, прочностью. Потребности в производстве ФФС постоянно растут.

Однако высокая стоимость и дефицитность исходных материалов, в частности фенола, ограничивают область и масштабы применения фенолоформальдегидных смол.

Проблемы снижения себестоимости и расширения сырьевой базы для ФФС могут быть решены путем использования более дешевого фенольного сырья.

Многостоннажным побочным продуктом целлюлозного и гидролизного производства является лигнин.

Повышенное содержание активных кислых групп (фенольных гидроксильных) в технических лигнинах позволяет использовать их в качестве дешевого заменителя фенола при получении синтетических фенолоформальдегидных смол.

Применение лигнинов позволяет сократить расход дефицитного и дорогостоящего фенола.

В настоящее время рационально используется лишь небольшая часть технических лигнинов, вырабатываемых лесохимической промышленностью в огромных количествах. В лучшем случае их используют в качестве топлива при регенерации шелоков, а чаще всего сжигают в отвалах.

В связи с возросшими требованиями к охране природы и курсом на создание технологий, предусматривающих переработку отходов с получением, как правило, товарных продуктов, определение путей использования отходов целлюлозно-бумажной промышленности крайне актуально.

Известны способы получения лигнинфенолоформальдегидных смол (ЛФФС) путем конденсации фенола, формальдегида и лигносодержащего вещества при щелочном катализе, в которых фенол частично заменяют лигносодержащими веществами. В качестве лигносодержащего вещества использовали шлам-лигнин [1], лигносульфонаты [2], сульфатный лигнин [3]. Во ВНИИБе [4] разработана технология получения резольных

водорастворимых ЛФФС с применением технических сульфатных лигнинов. Использовали щелочной сульфатный лигнин с Соломбальского ЦБК, талловый лигнин БЛПК – отход от разложения сульфатного мыла серной кислотой, шлам-лигнин с Байкальского ЦБК – отход биохимической очистки сточных вод, обезвоженный на фильтр-прессах до влажности 68%.

Применение лигносодержащих веществ в описанных способах требует предварительного выделения их в технологически приемлемом виде. Например, выделение сульфатного лигнина из черных шелоков требует расхода значительных количеств нейтрализующих щелочь агентов – серной кислоты или углекислого газа, использования кислотоупорного оборудования и т.д.

Себестоимость углекислотного лигнина – 135 руб. за 1 т, а сернокислотного – в 1,5 раза ниже [5]. Себестоимость же черного шелока – 10 руб. за 1 т.

При синтезе ЛФФС в качестве лигносодержащего вещества использовали полуупаренный черный шelok сульфат – целлюлозного производства плотностью 1,14...1,20 г/см³, в котором предварительно определяли концентрацию сульфатного лигнина.

Использование полуупаренного черного шелока исключает стадию выделения лигнина из отработанного черного шелока, что приводит к экономии химикатов, упрощает и удешевляет процесс и позволяет снизить расход NaOH на процесс конденсации фенола, формальдегида и лигнина за счет остаточной щелочи примерно на 30...50%.

Анализ состава черного шелока проводился по известным методикам [5]. Полученные результаты сравнивались с данными, приведенными в литературе [6].

Синтез ЛФФС проводили, используя технологию варки смолы СФЖ-3013. Фенол в рецептуре заменяли лигносодержащим веществом на 30 и 40%. Соответственно получены смолы марки Ф4ФС-30 и Ф4ФС-40.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружали щелочь, черный шelok, фенол, перемешивали, подогревали до 40...42°C и вводили первую порцию формалина.

Реакционную смесь при температуре 80...85°C выдерживали в течение 40...45 мин, затем кипятили 10 мин, охлаждали до 80...85°C и вводили вторую порцию формалина. При температуре 85...90°C смесь выдерживали до получения смолы требуемой вязкости.

Физико-химические характеристики синтезированных смол и результаты испытания полученной на их основе фанеры представлены ниже.

	СФЖ-3013 по ГОСТ 20907-75	ФЧФС-30	ФЧФС-40
Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с . . .	40...130		80...100
Содержание, %:			
бромлируемых веществ	11,5...13		11,5...13,5
нелетучих веществ	40 \pm 2		45...48
свободного фенола	не более 0,18	0,069	0,009
свободного формальдегида . . .	не более 0,13	0,064	0,13
Срок хранения при 5...20°C, мес. . . .		2...3	
Внешний вид	Однородная жидкость от красновато-коричневого до темно-вишневого цвета	Однородная жидкость темно-коричневого цвета	

Полученные смолы отличаются от СФЖ-3013 более низким содержанием токсичных веществ (свободного фенола и формальдегида). Наблюдалась стабильность физико-химических показателей смол ФЧФС-30 и ФЧФС-40, полученных с разными партиями полуупаренного черного шелока.

Феноллигнинформальдегидные смолы ФЧФС-30 и ФЧФС-40 испытывали в лабораторных условиях фанерного завода БЛПК в качестве клея в производстве фанеры марки ФСФ водостойкая. Склеивали шпон хвойных пород древесины влажностью 4...7%. На шпон наносили клей в количестве 120...160 г/м². Плиты шпона собирали в пакеты, выдерживали на воздухе 10...20 мин и склеивали при следующем режиме:

температура плит пресса, °С 120±3
число листов шпона, шт. 3...5
время прессования, мин. 9
удельное давление, МПа 1,8...2,0

Из каждого склеенного листа вырезали 8 образцов, по форме и размерам соответствующих ГОСТ 9624-72.

Испытание фанеры проводили на сухих и влажных образцах. Образцы увлажняли кипячением в воде в течение 1 ч, затем высушивали в течение 24 ч. Прочность при склеивании определяли по ГОСТ 7855-74 (таблица). Предел прочности клеевого слоя после кипячения в течение 1 ч по ТУ 13-506-85 не менее 0,8 МПа.

Предел прочности клеевого шва при скалывании, МПа					
СФЖ-3013		ФЧФС-30		ФЧФС-40	
в сухом виде	после кипячения	в сухом виде	после кипячения	в сухом виде	после кипячения
1,8	1,4	1,6	1,3	1,5	1,0
1,9	1,5	2,0	1,5	1,8	1,1
1,4	1,0	1,5	1,6	2,1	1,5
1,8	1,3	2,1	1,7	2,0	1,5
2,0	1,5	1,9	1,4	2,2	1,6

При использовании смол ФЧФС-30 и ФЧФС-40 в качестве клея вместо смолы СФЖ-3013 прочностные характеристики фанеры не ухудшаются и соответствуют требованиям ТУ 13-506-85.

Применение черного шелока в качестве лигносодержащего вещества в процессе синтеза ЛФФС позволяет устранить стадию выделения лигнина из черного шелока, более полно использовать органическую часть шелоков, включая низкомолекулярные фенольные вещества, теряющиеся в процессе выделения и очистки лигнина. Кроме того, использование черного шелока в синтезе смол дает возможность значительно снизить расход дорогостоящего сырья, в частности фенола и щелочи, и таким образом уменьшить себестоимость готовой продукции.

Смолы ФЧФС-30 и ФЧФС-40 по физико-химическим показателям соответствуют требованиям ГОСТ 20907-75.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 441268 СССР, МКл С 08 **Г** 5/06. Способ получения фенолоформальдегидной смолы/А.Д.Иваненко, В.М.Никитин//Б.И. 1974. № 32.
2. А.с. 994477 СССР, МКИ³ С 08 **Г** 8/28. Способ получения феноллигнинформальдегидной смолы/А.А.Соколова, М.И.Калинин, Р.С.Жданова и др. (СССР)//Открытия. Изобретения. 1983. № 5. С.109-110.
3. А.с. 496290 СССР, МКл С 08 **Г** 5/08. Способ получения фенолоформальдегидной смолы/А.А.Соколова, Р.С.Жданова (СССР)// Б.И. 1975. № 47.
4. Соколова А.А., Жданова Р.С. Твердые древесноволокнистые плиты на феноллигнинформальдегидных смолах: Экспресс-информ.; Вып.7. М.: ВНИПИЭИлеспрот, 1982. 15 с.
5. Справочник бумажника. М., 1964. Т.1. 775 с.
6. Никитин Ю.Н. Технология целлюлозы. М.: Гослесбумиздат, 1963. Т.2. 70 с.

УДК 674.816.3

Ю.М.Кобельчук, Н.И.Извекова, В.Т.Дорофеев
(Днепропетровский химико-технологический институт)

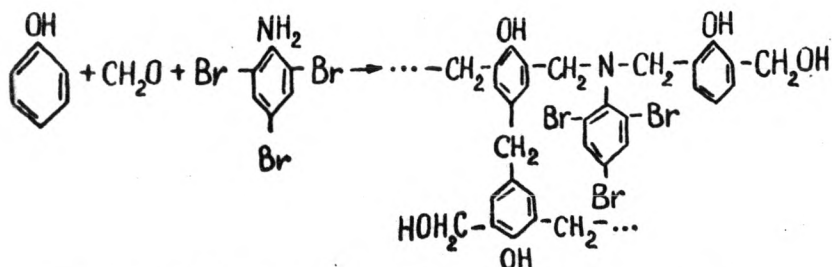
БРОМСОДЕРЖАЩЕЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Широкое применение в народном хозяйстве листовых древесных материалов и древесных пластиков обусловлено научно-техническим прогрессом, однако отрицательным фактором является их повышенная пожарная опасность.

С целью снижения горючести древесных материалов в них вводят различные огнезащитные добавки. Такое химическое модифицирование, которое проводят с помощью различных хлор-, бром-, фосфор-, азот-, борсодержащих соединений, обеспечивает равномерность огнезащиты. Существует несколько способов введения огнезащитных добавок в древесный наполнитель в процессе изготовления древесного композиционного материала: обработка древесных частиц огнезащитным составом с последующим совмещением со связующим; обработка древесных частиц огнезащитным составом вместе со связующим, обработка древесных частиц связующим, в молекулярную структуру которого входят антипирены.

В качестве ингибитора горения полимерных материалов все большее значение приобретает 2,4,6-триброманилин [1], легко получаемый бромированием анилина в уксусной кислоте избытком брома.

Свободная аминогруппа триброманилина (ТБА) позволяет ему вступать в реакцию с формальдегидом. Предложено получать резольные смолы путем конденсации фенола с формальдегидом с добавлением различных количеств ТБА. Предполагаемая схема реакции:



Реакцию проводили при мольном соотношении фенол: ТБА = 1 : (0,1...0,3). Для сравнения получали в аналогичных условиях олигомер без добавления триброманилина. Количество формальдегида во всех случаях было 1,5 моль/моль фенола и ТБА, в качестве катализатора использовали 25 - процентный аммиак в количестве 6 г/моль фенола.

К смеси фенола, ТБА и аммиачной воды при 45...50°С прибавляли формалин, а затем выдерживали ее при температуре 90...92°С в течение часа. После охлаждения реакционной смеси верхний слой сливали, а смоляной слой подвергали испытаниям и использовали для получения древесных материалов. Свойства полученных продуктов приведены в табл.1.

Таблица 1
Свойства бромсодержащих резольных смол

Соотношение фенол : ТБА, моль/моль	Выход, %	Сухой остаток, %	Время желатинизации, с	Вязкость 50-процентного раствора, сСт	Содержание свободного фенола, %	Расчетное содержание брома, %
1 : 0	94,5	70,2	96	0,21	20,0	0
1 : 0,1	93,0	85,0	165	0,24	16,3	18,8
1 : 0,2	75,6	81,8	387	0,17	16,6	30,0
1 : 0,3	79,5	88,7	501	0,08	20,0	37,3

Смолы, полученные с добавкой ТБА, представляют собой вязкие темноокрашенные жидкости. Из смолы, полученной при соотношении фенол : ТБА = 1 : 0,3, при хранении

выделяются кристаллы исходного триброманилина. О неполноте прохождения реакции говорят и все более уменьшающийся выход смолы с увеличением количества ТБА, наличие экстрагируемых веществ в отвержденных полимерах, а также эндотермический пик на кривой ДТА (дифференциального термического анализа) при 280°C (температура кипения триброманилина 273°C).

Полученные смолы были использованы в качестве связующего для получения древесного пластика и трехслойных древесностружечных плит.

В качестве наполнителя для получения древесного пластика использовали древесную стружку фракции 5/3. Стружку предварительно высушивали, смешивали с 50-процентным раствором смолы. Композицию высушивали на воздухе для удаления растворителя и подвергали форконденсации при 100±2°C в течение 2 ч.

Для изучения свойств пластика и выявления оптимальных условий его получения был применен метод математического планирования эксперимента [2].

Свойства пластика изучались в зависимости от следующих факторов (табл.2):

- X_1 — мольного соотношения ТБА : фенол, моль/моль;
- X_2 — количества абсолютно сухого связующего по отношению к количеству абсолютно сухой стружки, %;
- X_3 — температуры прессования, °C;
- X_4 — времени прессования, мин.

Давление прессования во всех случаях было 50 МПа. Определялись следующие свойства полученных пластиков: плотность ρ , кг/м³; разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа; водопоглощение ΔW , %; разбухание после пребывания в воде в течение 24 ч ΔS , %; время самостоятельного горения τ , с.

Математическое описание зависимости этих свойств от состава композиции и условий прессования можно представить в виде уравнения регрессии:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4,$$

где X_1, X_2, X_3, X_4 – кодированные переменные, связанные с соотношением фенол : ТБА, количеством связующего, температурой прессования, временем прессования зависимостью

$$X_i = \frac{X_i - X_{0i}}{\Delta X_i} \quad (i = 1 \dots 4),$$

где X_{0i} – среднее значение натуральной переменной,

ΔX_i – интервал варьирования натуральной переменной.

Таблица 2
Основные характеристики плана эксперимента

Уровни факторов	X_1	X_2	X_3	X_4
Нулевой уровень	0,2	25	165	5
Интервал варьирования	0,1	5	15	2
Верхний уровень	0,3	30	180	7
Нижний уровень	0,1	20	150	3

Матрица планирования и результаты дробного факторного эксперимента ДФЭ = 2^{4-1} приведены в табл.3.

Рассчитанные по результатам эксперимента уравнения регрессии имеют вид:

$$\rho = 1069,9 - 5,1X_1 + 22,4X_2 + 8,4X_3 + 8,1X_4,$$

$$\sigma_{изг} = 32,06 - 4,92X_1 + 3,24X_2 + 4,60X_3 + 3,75X_4,$$

$$\Delta W = 51,4 - 27,0X_1 - 6,2X_2 - 16,7X_3 - 4,8X_4,$$

$$\Delta S = 54,9 + 27,6X_1 - 5,3X_2 - 14,0X_3 - 4,8X_4,$$

$$\tau = 46,7 - 2,0X_1 - 3,9X_2 + 0,3X_3 + 0,4X_4.$$

Таблица 3

Матрица планирования и результаты дробного факторного эксперимента 2^{4-1}

Но- мер опы- та	X_1	X_2	X_3	X_4	ρ	$\sigma_{изг}$	ΔW	ΔS	τ
1	-	-	-	+	1046	38,15	33,1	32,2	50,8
2	+	-	-	-	1036	13,62	116,4	111,6	45,9
3	-	+	-	-	1103	38,97	32,6	40,0	47,2
4	+	+	-	+	1060	19,12	90,6	91,9	41,6
5	-	-	+	+	1075	41,91	18,5	23,5	55,4
6	+	-	+	-	1032	21,63	62,7	73,7	50,5
7	-	+	+	-	1075	39,06	13,5	13,5	41,3
8	+	+	+	+	1130	44,06	44,0	52,8	40,6
0	0	0	0	0	1026	40,20	50,4	52,9	40,2

Все полученные уравнения адекватно описывают свойства пластиков в исследуемой области, что очевидно и из сравнения свободных членов в уравнениях регрессии со средним значением отклика на нулевом уровне. Эти значения одинаковы в пределах ошибки эксперимента.

Увеличение количества связующего улучшает физико-механические свойства пластика.

На основе полученных результатов можно определить оптимальные условия прессования и количество связующего в композиции, при которых свойства пластиков будут наилучшими. Эти условия соответствуют содержанию ТБА в смоле, равному 0,5 моль/моль фенола, содержанию связующего 30%, температуре прессования 180^оС и времени выдержки композиции под давлением 7 мин (изготавливались палочки размером 4x6x60 мм).

Сравнение свойств пластиков на чистом фенольном связующем со свойствами пластиков на связующем, содержащем ТБА, показало, что последние имеют несколько меньшие прочностные показатели, однако огнестойкость их значительно выше.

С целью изучения влияния синтезированных смол на физико-механические показатели и огнестойкость плит были получены трехслойные древесностружечные плиты с содержанием связующего в наружных слоях 14, а во внутреннем слое 10% при удельном давлении прессования 2,5 МПа, температуре плит пресса 170°C, времени выдержки 1 мин/мм толщины плиты.

Свойства полученных плит, а также плит на чистом фенольном связующем с применением стружек-отходов приведены в табл.4.

Таблица 4

Физико-механические свойства и огнестойкость трехслойных древесностружечных плит

Соотношение фенол: ТБА, моль/моль	Плотность ρ , кг/м ³	Разрушающее напряжение при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Водопоглощение ΔW , %	Разбухание ΔS , %	Время самостоятельного горения τ , с	Расчетное содержание брома, %
1 : 0	653	9,7	71,7	14,6	119	0
1 : 0,1	658	12,6	75,5	17,8	86,4	2,27
1 : 0,2	653	9,6	86,7	22,8	43,3	4,28

Для изготовления плит использовалась не специально приготовленная стружка, а стружки-отходы деревообработки, поэтому даже с использованием фракционирования стружки для отдельных слоев показатели физико-механических свойств плит довольно низки. Если учесть, что древесный наполнитель во всех случаях был одинаков, можно сказать, что плиты,

полученные с применением бромсодержащего связующего, обладают такой же прочностью, как и плиты на чистом фенольном связующем, несколько уступая им по водостойкости, однако значительно превосходя их по огнестойкости.

Низкая водостойкость плит на бромсодержащем связующем объясняется более редкой сшивкой полимера, так как в состав его введен бифункциональный компонент – трибром – анилин. Об этом же говорит и значительное увеличение времени желатинизации олигомера.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что смолы, полученные путем совместной конденсации фенола и 2,4,6-триброманилина с формальдегидом, могут быть использованы для получения древесных плит и пластиков с повышенной огнестойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия 2,4,6-триброманилина/Б.Д.Гаевский, В.Т.Дорофеев, Р.П.Рило и др.; ВНИИЙодобром. Саки, 1984. Деп. в ОНИИТЭХИМ, 1984, № 962, ХП Д-84.

2. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л.: Химия, 1975. 48 с.

УДК 674.815-41.02

П.П.Третьяк, Л.Н.Копейко
(Уральский лесотехнический институт)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

В производстве древесных композиционных материалов, в том числе и древесностружечных плит, в качестве связующих как в нашей стране, так и за рубежом широко используются карбамидные олигомеры. Наряду с достоинствами – доступностью, сравнительно низкой стоимостью, технологичностью применения – карбамидоформальдегидные олигомеры

имеют и существенные недостатки: низкую термическую и гидротермическую устойчивость полимеров, высокую токсичность. Древесностружечные плиты на основе КФО нашли широкое применение в мебельной промышленности и в меньшей степени в строительстве. Однако такие плиты не могут применяться при переменной влажности воздуха из-за недостаточной атмосферостойкости.

Для древесностружечных плит строительного назначения, для наружных конструкций основным связующим являются водорастворимые фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа, такие как СФЖ-3011, СФЖ-3013, СФЖ-3014 и СФЖ-3024. Применение древесностружечных плит на основе таких связующих является рентабельным и эффективным, так как они устойчивы к переменной влажности. Выпуск таких плит в нашей стране сдерживается недостаточным объемом производимых фенолоформальдегидных олигомеров, значительным их содержанием в древесностружечных плитах (до 14%), а также более высокой стоимостью по сравнению со стоимостью карбамидоформальдегидных олигомеров. Применяемые фенольные связующие имеют более низкое содержание сухих веществ и меньшую скорость отверждения, чем карбамидоформальдегидные, что приводит к удлинению цикла горячего прессования древесностружечных плит и снижает производительность технологических линий.

Актуальными задачами производства древесностружечных плит на основе фенолоформальдегидных олигомеров являются снижение содержания связующего в плитах без ухудшения их физико-механических свойств, а также разработка новых и модификация существующих марок фенолоформальдегидных олигомеров с целью получения более доступного связующего для древесностружечных плит.

Одним из путей снижения содержания фенолоформальдегидных связующих в производстве древесных композиционных материалов является производство их на основе совмещенных фенолоформальдегидных связующих – порошкообразных новолачных и жидких резольных олигомеров, например фенолоспиртов [1].

Целями данной работы являлись исследование возможности использования совмещенных фенолоформальдегидных олигомеров в производстве древесностружечных плит и сокращение расхода связующего.

В качестве резольного фенолоформальдегидного олигомера использовали фенолоспирты (ТУ 6-05-1164-81), марки Б и новолачный порошкообразный олигомер СФ-015 (ГОСТ 18694-80) с размерами частиц не более 0,3 мм. Соотношение олигомеров по абсолютно сухой массе - 1:1. Древесностружечные плиты изготавливались из древесной нефракционированной стружки цеха древесностружечных плит Свердловского деревообрабатывающего завода. Расчеты связующего и древесной стружки производились с учетом получения древесностружечных плит плотностью 750 кг/м³, толщиной 16 мм. Смешение стружки со связующим производилось в лабораторном смесителе, для чего в расчетное количество стружки при работающем смесителе с помощью распылителя вводилось необходимое количество фенолоспирта, а затем порошкообразный новолак, и масса перемешивалась 5...7 мин. Фенолоспирт, увлажняя стружку, способствует прилипанию частичек новолачного олигомера к ней и тем самым равномерному распределению связующего по всей стружечной массе. Совмещение олигомеров начинается в процессе осмоления стружки, когда новолак набухает, а затем растворяется в фенолоспирте, и заканчивается при горячем прессовании древесностружечной плиты, когда связующее отверждается. После смешения компонентов связующего влажность древесностружечной массы не превышала 10%, тогда как в применяемой технологии она составляет 15...17%.

Изготовление плит проводилось с предварительной холодной запрессовкой сформированного однослойного пакета при удельном давлении 0,5...1,0 МПа в течение 30...60 с и последующим прессованием при температуре 175...180°C и удельном давлении 25 МПа. Время выдержки плит при горячем прессовании в начальных сериях опытов составляло 1 мин/мм толщины плиты. После выдержки плит в течение суток при комнатных условиях определялись основные физико-механические свойства согласно ГОСТ 10632-77.

При отработке рецептуры древесностружечных плит изучалось влияние количества совмещенного фенолоформальдегидного связующего и режима получения плит на их физико-механические свойства. Полученные плиты сравнивались с контрольной плитой на основе фенолоформальдегидного олигомера СФЖ-3014, содержание которого составляло 12% абсолютно сухой массы плиты. Такая плита при плотности 750 кг/м^3 имела предел прочности при изгибе 20,3, при растяжении перпендикулярно пласти плиты – 0,33 МПа, водопоглощение – 43, набухание – 24%.

Содержание совмещенного фенолоформальдегидного связующего при получении древесностружечных плит исследовалось в пределах от 1 до 20%. С увеличением количества связующего в плите (рис.1) повышаются ее прочность и водостойкость, особенно при содержании до 10...12% связующего. Однако даже при максимальном количестве связующего физико-механические свойства плит уступают свойствам контрольных. Плиты с 1% связующего разрушались при исследовании на водостойкость. Вероятно, низкие физико-механические свойства плит были обусловлены тем, что фенолоспирт при введении в стружечную массу впитывался сухой стружкой, влажность которой составляла 3...5%, и в малой степени участвовал в образовании плиты в процессе горячего прессования.

Ранее было показано [2], что введение карбамида в массы древесные прессовочные на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего положительно сказалось на их свойствах. С целью улучшения физико-механических свойств древесностружечных плит на совмещенном фенолоформальдегидном связующем (см.рис.1) было предложено перед осмолением стружки ввести в нее карбамид в виде водного раствора в количестве 5% от массы плиты. Содержание связующего в плитах, как и в предыдущем опыте, изменялось от 1 до 20%. Влажность стружки после введения водного раствора карбамида составляла 8...10, а после введения совмещенного фенолоформальдегидного олигомера – 12...15%. Результаты исследований физико-механических свойств плит приведены на рис.2. Введенное количество карбамида позволило значи-

тельно повысить прочность и водостойкость плит по сравнению с теми же свойствами плит на совмещенном фенолоформальдегидном связующем (см.рис.1). Так, при 5% совмещенного связующего и таком же количестве карбамида предел прочности плит при изгибе составлял 21 МПа, водопоглощение – 38,а набухание – 18%. Показатели этих свойств выше показателей свойств контрольных плит, несмотря на то, что содержание фенольного связующего в них в 2,4 раза меньше. Следовательно, применение карбамида в производстве древесностружечных плит является эффективным.

С целью уточнения рецептуры плиты изучалось влияние количества карбамида в пределах от 1 до 3% при содержании совмещенного связующего в плитах от 3 до 7% на свойства ДСтП (табл.1).

Таблица 1
Влияние содержания совмещенного фенолоформальдегидного связующего и карбамида на свойства ДСтП

Содержа- ние карба- мида, %	Предел прочности, МПа		Водопо- глощение, %	Набуха- ние, %
	при изгибе	перпендику- лярно пласти плиты		
3% связующего				
1	14,0	0,21	48	70
2	15,1	0,27	45	67
3	16,0	0,30	41	64
5	16,6	0,38	43	62
5% связующего				
1	19,2	0,41	39	25
2	20,6	0,43	35	22
3	21,3	0,40	32	20
5	20,0	0,47	30	18
7% связующего				
1	20,9	0,50	32	13
2	21,4	0,55	28	10
3	22,0	0,50	25	8
5	23,0	0,60	23	7

Известно [2], что карбамид в массах древесных прессовочных оказывает пластифицирующее воздействие на древесину в процессе горячего прессования изделий. Следовательно, удельное давление прессования древесностружечных плит может быть уменьшено по сравнению с принятым при получении плит определенной плотности. С целью проверки высказанного предположения изучено влияние удельного давления горячего прессования древесностружечных плит на их свойства при оптимальном содержании совмещенного фенолоформальдегидного связующего и карбамида в плитах. При удельном давлении прессования 2,0 МПа (рис.3) плотность плит достигает 760, а при 3 МПа – 940 кг/м³. При этом улучшаются и физико-механические свойства древесностружечных плит.

На свойства древесностружечных плит с совмещенным связующим и карбамидом, как и плит на традиционных связующих, значительное влияние оказывает температура прессования плит и выдержка их в прессе (табл.2).

Таблица 2
Влияние температуры и выдержки ДСтП в прессе на свойства плит

Температура прессования, °С	Выдержка, мин/мм	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %
160	0,33	720	16,6	54	18
	0,66	727	17,0	42	14
	1,00	730	18,2	41	13
180	0,33	728	21,0	36	11
	0,66	730	23,0	31	7
	1,00	745	24,1	28	6
200	0,33	750	26,3	16	5
	0,66	760	27,4	8	3
	1,00	780	24,8	7	3

В процессе горячего прессования температура среднего слоя древесностружечной плиты значительное время не повышается более $105...110^{\circ}\text{C}$ из-за удаления летучих веществ. При температурах прессования $160...180^{\circ}\text{C}$ и выдержке $0,33...0,66$ мин/мм показатели свойств плит более низкие, чем при температуре 200°C и выдержке $0,66$ мин/мм (см. табл.2) из-за недостаточной степени отверждения связующего. Более длительная выдержка плит при температуре 200°C приводит к снижению их прочности.

Физико-механические свойства древесностружечных плит на совмещенном фенолоформальдегидном связующем и карбамиде, а также на основе карбамидоформальдегидных олигомеров приведены в табл.3.

Таблица 3

Физико-механические свойства древесностружечных плит

Свойства	ДСтП на совм.ФФС и карба-миде (5 и 3%)	Контроль-ная ДСтП на СФЖ-3014(12%)	ДСтП П-2	ДСтП П-3
			Связующее КФ-МТ ГОСТ 10632-77	
Плотность, кг/м^3	760	750	550...750	750...850
Предел прочности, МПа:				
при изгибе	27,4	20,3	14,7	25
перпенди- кулярно пласти плиты	0,53	0,33	0,29	0,39
Водопогло- щение, %	8	43	60	15
Набухание, %	3	24	25	5

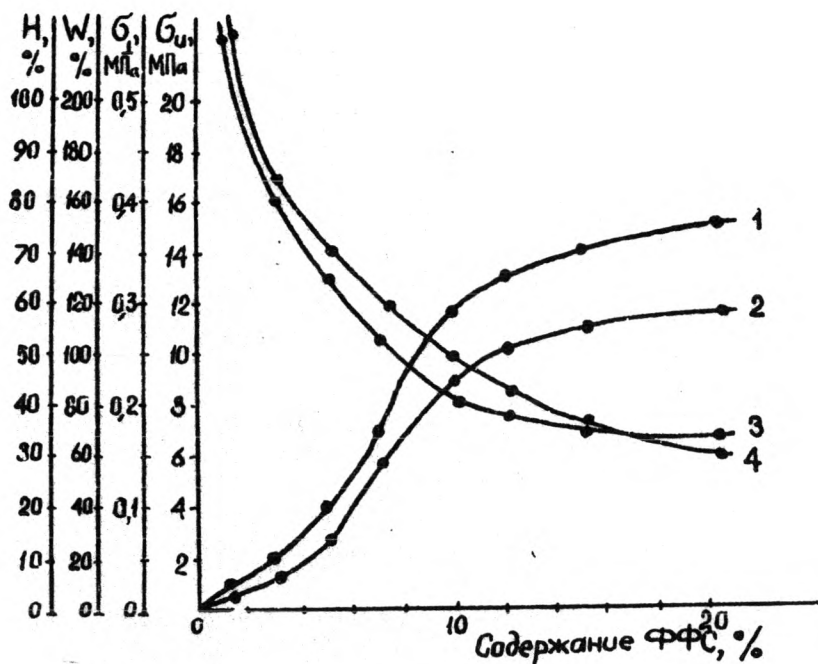


Рис. 1.

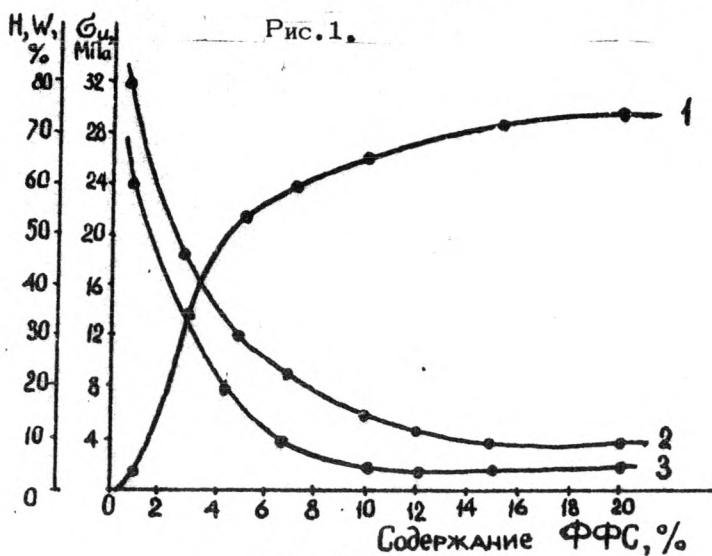


Рис. 2.

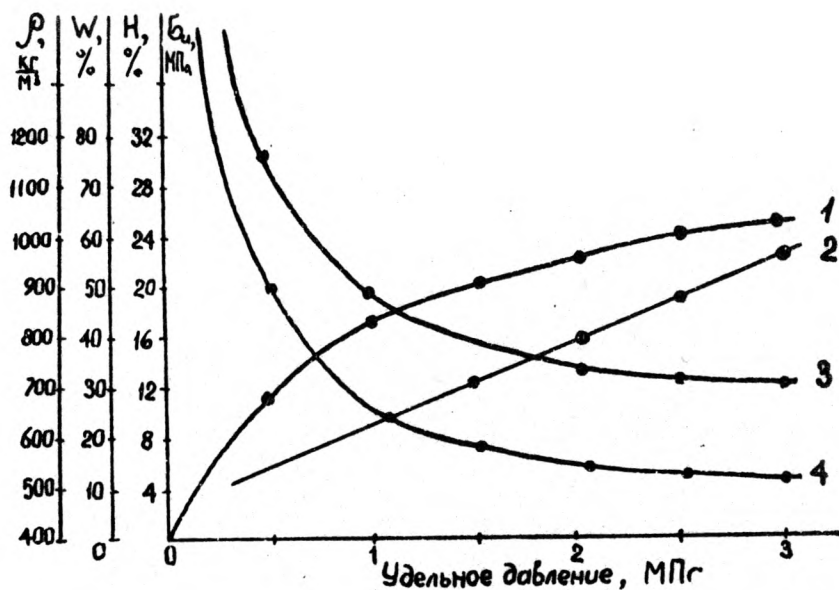


Рис.3.

Рис.1. Влияние содержания совмещенного фенолоформальдегидного связующего на свойства древесностружечных плит:
1 – предел прочности при изгибе; 2 – предел прочности перпендикулярно пласти плиты; 3 – водопоглощение; 4 – набухание

Рис.2. Влияние содержания совмещенного фенолоформальдегидного связующего в присутствии карбамида на свойства древесностружечной плиты:

1 – предел прочности при изгибе; 2 – водопоглощение;
3 – набухание.

Рис.3. Влияние давления прессования на свойства древесностружечных плит:

1 – предел прочности при изгибе; 2 – плотность; 3 – водопоглощение; 4 – набухание

Древесностружечные плиты на совмещенном фенолоформальдегидном связующем с карбамидом по физико-механическим свойствам не уступают промышленным плитам как на фенолоформальдегидном связующем СФЖ-3014, так и карбамидоформальдегидном КФ-МТ (см.табл.3). Введение карбамида позволило значительно сократить расход фенолоформальдегидного связующего – в 2,4 раза по сравнению с расходом в контрольной плите. Содержание свободного формальдегида в исследуемых плитах по **WKI** составило 7 мг/100 г плиты, а фенола – менее 0,1%. Такие плиты относятся к нетоксичным, в отличие от выпускаемых промышленностью, и могут использоваться внутри жилых помещений. Их испытание при кипячении 2 ч в воде показало, что предел прочности плит при изгибе уменьшился до 9,7 МПа, а водопоглощение и набухание повысились соответственно до 21,4 и 13,7%. Следовательно, плиты являются атмосферостойкими. Производство таких плит является экономически целесообразным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масса древесная прессовочная на основе отходов деревообрабатывающего цеха Уралмашзавода/Третьяк П.П., Дедюхин В.Г., Вторыгин А.М., Устюгов А.Б./Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1982. С.147-155.
2. Третьяк П.П., Майбутова Л.В. Повышение текучести древесных прессовочных масс на основе совмещенного фенолоформальдегидного связующего/Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1986. С.107-111.

УДК 674.815-41:630

В.В.Глухих, С.А.Орлов, С.В.Елсукова
(Уральский лесотехнический институт)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОТОКСИЧНЫХ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Опытно-промышленные и промышленные исследования, проведенные на ряде предприятий Минлесбумпрома СССР, показали возможность промышленного производства малотоксичных древесностружечных плит (ДСтП) класса Е-2 с применением реагента ОХА, выпускаемого по ТУ 6-05-02-33-86. Эти предприятия имеют существенные различия не только в оборудовании, но и в технологических режимах, поэтому необходимо было обеспечить их научными рекомендациями по управлению технологическим процессом с использованием реагента ОХА.

В данной работе по поиску оптимальных условий получения малотоксичных ДСтП с реагентом ОХА определялись математические зависимости, связывающие технологические факторы с выделением формальдегида из плит и другими свойствами.

При исследовании изменялись пять факторов, которые, согласно литературным данным, оказывают существенное влияние на токсичность ДСтП [1].

Для удобства расчетов и описания использовались следующие обозначения:

- X - кодированное значение параметра;
- Z - значение параметра натуральное;
- Y_1 - выделение формальдегида из ДСтП на вторые сутки;
мг/100 г абс.сухой плиты;
- Y_2 - линейное разбухание, %;
- Y_3 - предел прочности при статическом изгибе, МПа;
- Y_4 - предел прочности при растяжении перпендикулярно
пласти плиты, МПа;
- Z_1 - расход реагента ОХА, мас.% от смолы (по сухим
веществам);

- Z_2 - расход карбамида, мас.% от смолы (по сухим веществам);
 Z_3 - количество замешающего шелока, мас.% от смолы (по сухим веществам);
 Z_4 - расход смолы КФ-МТ, мас.% от стружки (по сухим веществам);
 Z_5 - температура плит пресса, °С.

Пределы изменения этих факторов были выбраны по литературным данным и результатам наших предыдущих исследований и приведены в табл.1.

Таблица 1

Пределы изменения факторов

Уровни факторов	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
Основной уровень	6	12,5	10	10	170
Верхний уровень	9	15	15	13	200
Нижний уровень	3	10	5	7	140

Уравнение регрессии было выбрано в виде квадратичного полинома:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{15}x_1x_5 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{25}x_2x_5 + b_{34}x_3x_4 + b_{35}x_3x_5 + b_{45}x_4x_5 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{44}x_4^2 + b_{55}x_5^2.$$

Для проведения экспериментов с целью определения коэффициентов данного уравнения регрессии был выбран [2] план Бокса-Уилсона типа 2^{5-1} . Все плиты изготавливались по методике, описанной в работе [3]. Расход и состав связующего менялись в соответствии с матрицей планирования эксперимента (табл.2). Для определения выделения формальдегида из плит был использован метод WKI (60°C, 4 ч) [4] как наиболее практичный и экспрессный. Каждый опыт повторялся два раза.

На основании результатов 5-факторного эксперимента считали коэффициенты уравнения регрессии при доверительной

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента

Номер опыта	Технологические факторы (кодированные значения)					Среднеарифметические значения свойств				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	ДСП
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	-1	-1	-1	-1	-1	22,78	37,22	16,19	0,23	
2	+1	-1	-1	-1	-1	29,77	34,39	16,04	0,40	
3	-1	+1	-1	-1	-1	19,75	39,32	14,82	0,40	
4	+1	+1	-1	-1	-1	13,49	37,51	17,17	0,36	
5	-1	-1	+1	-1	-1	38,77	33,76	18,60	0,36	
6	+1	-1	+1	-1	+1	16,94	49,38	16,02	0,32	
7	-1	+1	+1	-1	-1	25,56	54,77	14,07	0,26	
8	+1	+1	+1	-1	-1	30,6	59,52	13,26	0,17	
9	-1	-1	-1	+1	-1	30,57	14,2	15,18	0,48	
10	+1	-1	-1	+1	+1	20,41	34,56	18,20	0,17	
11	-1	+1	-1	+1	+1	17,05	28,3	20,29	0,40	
12	+1	+1	-1	+1	-1	30,6	20,5	17,49	0,27	
13	-1	-1	+1	+1	+1	14,4	24,63	19,10	0,29	

Окончание табл.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14	+1	-1	+1	+1	+1	24,24	11,47	10,79	0,32
15	-1	+1	+1	+1	-1	13,61	23,85	13,96	0,24
16	+1	+1	+1	+1	+1	10,25	37,37	21,20	0,18
17	+1,71	0	0	0	0	20,57	32,65	14,71	0,28
18	-1,71	0	0	0	0	14,98	28,0	17,01	0,40
19	0	+1,71	0	0	0	17,19	41,3	14,61	0,40
20	0	-1,71	0	0	0	22,7	20,66	19,00	0,35
21	0	0	+1,71	0	0	14,92	31,28	17,92	0,30
22	0	0	-1,71	0	0	12,76	22,12	12,82	0,38
23	0	0	0	+1,71	0	28,91	9,39	20,73	0,38
24	0	0	0	-1,71	0	25,45	24,1	23,34	0,40
25	0	0	0	0	+1,71	10,84	40,0	16,29	0,35
26	0	0	0	0	-1,71	37,46	21,12	13,84	0,32
27	0	0	0	0	0	27,48	33,21	18,48	0,39
28	0	0	0	0	0	24,57	32,92	18,08	0,40
29	0	0	0	0	0	20,41	32,68	16,99	0,40
30	0	0	0	0	0	26,76	32,21	19,11	0,40

вероятности 0,95 [2]. За дисперсии воспроизводимости функций отклика были приняты дисперсии опытов в центре плана.

После проверки уравнений регрессии на адекватность и значимость их коэффициентов они принимали вид:

$$y_1 = 27,4 - 10,1X_5 + 4,1X_1X_5 - 3,4X_3X_4 + 6,3X_4X_5 + 2,7X_3^2,$$

$$y_2 = 28,4 + 1,7X_1 + 4,4X_2 + 3X_3 - 8,1X_4 - 3,9X_5 - 0,7X_1X_2 + 3,9X_1X_3 - 0,2X_1X_4 + 11,4X_1X_5 + 6,3X_2X_3 - 0,7X_2X_4 - 4,5X_2X_5 - 3,1X_3X_4 - 1,6X_3X_5 + 14,2X_4X_5 + 1,8X_1^2 + 2,1X_2^2 + 0,6X_3^2 - 2,7X_4^2 + 1,9X_5^2,$$

$$y_3 = 23,8 - 2,7X_1 - 0,6X_3 + 0,7X_4 - 1,6X_5 + 0,8X_1X_2 + 4,2X_1X_5 + 1,1X_2X_4 + 5,1X_4X_5 - 3,5X_1^2 - 1,7X_2^2 + 2,1X_4^2.$$

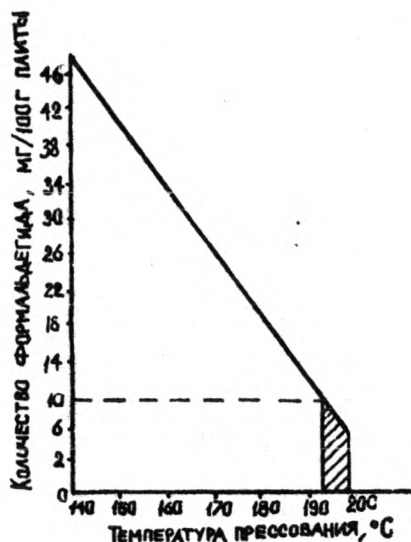
Для функций отклика y_4 уравнение неадекватно.

Анализ полученного уравнения регрессии для выделения формальдегида (y_1) показал, что при этом могут быть получены плиты с токсичностью до 10 мг/100 г плиты. Параметр X_2 , не входящий в уравнение для y_1 , взяли на нем уровне, исходя из высокой стоимости карбамида. Наибольшее влияние на снижение токсичности плит оказывает увеличение температуры плит пресса (рисунок).

Для получения малотоксичных ДСтП класса Е 1 (выделение формальдегида менее 10 мг/100 г плиты) со смолой КФ-МТ и реагентом ОХА необходимо устанавливать температуру плит пресса не менее 194°C.

Однако полученное расчетное значение y_3 — предела прочности при изгибе — оказалось на 14...16% ниже того же значения контрольных плит, изготовленных при следующих условиях:

температура плит пресса, °C	165
количество абсолютно сухой смолы КФ-МТ, мас.%	
от сухой стружки	13
количество сухого хлористого аммония, мас.% от	
абсолютно сухой смолы	1



Для получения ДСтП с физико-механическими показателями на уровне показателей контрольных плит нами были определены необходимые для этого значения параметров. Но при этом токсичность плит составляет 16 мг/100 г плиты, т.е. плиты соответствуют по токсичности классу Е 2.

Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от температуры прессования

Условия получения ДСтП класса Е 1 и Е 2

Натуральное значение
параметра для плит
класса Е 1 класса Е 2

Расход, %:

ОХА	3	
карбамида	10	
смолы	7	10

Количество щелока, % 5

Температура прессования, °C 194 200

Полученные закономерности были подтверждены экспериментально. Выделение формальдегида из ДСтП, изготовленных по условиям для плит класса Е 1, составило по перфораторному методу 11 мг/100 г плиты.

Таким образом, получены адекватные уравнения регрессии, позволяющие прогнозировать свойства ДСтП в зависимости от значений технологических факторов: химического состава, расхода карбамидного связующего и температуры прессования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А.А., Анохин А.Е. Пути снижения токсичности древесностружечных плит//Повышение эффективности производства древесных плит: Науч.тр./ВНИИдрев. М. 1986. С.24-29.
2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 326 с.
3. Разработка средств и методов снижения токсичности древесностружечных плит в процессе производства и эксплуатации: Отчет о НИР (заключит.)/Урал.лесотехн.ин-т(УЛТИ); Руководитель В.М.Балакин. № ГР 01840006861; Инв. № 02850023017. Свердловск, 1984. 108 с.
4. Васильев В.В., Комарова Е.Е. Исследование эмиссионного термогидролитического метода определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1987. С.42-45.

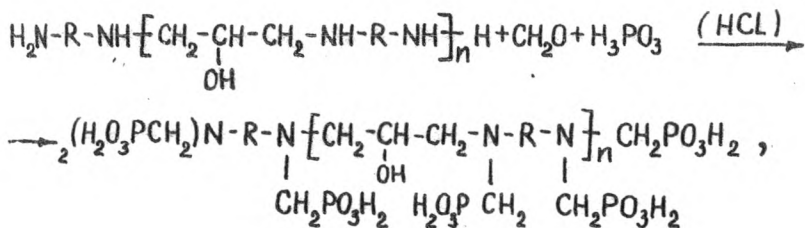
УДК 674.815-41

В.М.Балакин, Ю.И.Литвинец, М.А.Тюкина, Л.А.Адельберт,
А.Г.Теслер, М.А.Семеновых, Г.О.Журко
(Уральский лесотехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОПРОПАНОЛПОЛИАМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНАТОВ

В проведенных ранее [1,2] исследованиях была установлена высокая огнезащитная способность антипиренов на основе полиэтиленполиаминполиметилеиенфосфоната при защите древесных плит. Исходным продуктом для получения антипирена является полиэтиленполиаминполиметилеиенфосфовая кислота — полупродукт производства ингибитора солеотложений ПАФ-13А. В последние годы резко возросли объемы применения реагента ПАФ-13А в различных отраслях промышленности, в результате чего фосфовая кислота стала дефицитным продуктом. Возможности увеличения объема ее производства практически исчерпаны вследствие дефицитности исходного сырья — полиэтиленполиаминов. В связи с этим представляет интерес поиск новых огнезащитных составов, относящихся к классу полиаминофосфонатов, имеющих высокую огнезащитную способность при защите древесных плит.

В настоящей работе впервые изучено огнезащитное действие антипиренов на основе полиизопропанолполиаминполиметилеиенфосфонатов. Огнезащитные составы были получены конденсацией поли(2-гидроксипропиленполиаминов) с формальдегидом и фосфорной кислотой по следующей схеме:



где $R = C_2H_4, (CH_2)_6$.

Условия конденсации описаны в [3]. Реакционную массу после конденсации нейтрализовали водным раствором аммиака до pH 6...7. В качестве исходных продуктов использовали как чистые полиизопропанолполиамины, так и их смеси с соответствующими диаминами.

Краткая характеристика полученных огнезащитных составов приведена в таблице.

Краткая характеристика огнезащитных составов

Условное обозначение	Исходные амины	Основные компоненты состава	Содержание сухих веществ, %
1	Поли(2-гидроксипропиленаминоэтиленамин); этилендиамин	Поли(2-гидроксипропиленаминоэтиленамин)полиметиле- нфосфонат аммония, этилендиаминтетраметиле- нфосфонат аммония, хлорид аммония	51,6
II	Поли(2-гидроксипропиленаминоэтиленамин)	Поли(2-гидроксипропиленаминоэтиленамин)полиметиле- нфосфонат аммония, хлорид аммония	44,2
III	Поли(2-гидроксипропиленаминогексаметилен- амин), гексаметилендиамин	Поли(2-гидроксипропиленаминогексаметиленами- н)полиметиле- нфосфонат аммония, гексаметилендиаминтетра- метиле- нфосфонат аммония, хлорид аммония	46,5
1У	Поли(2-гидроксипропиленаминогексаметилен- амин)	Поли(2-гидроксипропиленаминогексаметиленами- н)полиметиле- нфосфонат аммония, хлорид аммония	44,8

Огнезащитные составы были испытаны в качестве антипиренов для древесноволокнистых плит (ДВП) сухого способа производства. Предварительное изучение влияния этих составов на свойства связующего СФЖ-3014 показало, что до-
бавка их к смоле приводит к ее коагуляции, следовательно, вводить состав и связующее в волокно можно только раздельно. Для изготовления образцов ДВП использовалось древесное волокно промышленного производства со степенью помола около 20 ДС и влажностью 4...6%. Волокно обрабатывалось в смесителе периодического действия путем распыления сжатым воздухом сначала антипирена, затем связующего. В качестве связующего использовалась смола марки СФЖ-3014 в виде водного раствора 25-процентной концентрации. Норма расхода связующего - 4%. Гидрофобизация волокна не проводилась. Из обработанного волокна формировался ковер, расчетная плотность образца - 850 кг/м^3 , толщина - 3 мм. Прессование проводилось при температуре плит пресса 180°C . Время выдержки 150 с ($R_{уд} = 7,0 \text{ МПа}$) и 30 с ($R_{уд} = 1,8 \text{ МПа}$). Чтобы можно было оценить влияние антипирена на свойства ДВП, в таких же условиях изготавливались контрольные образцы ДВП без добавления антипирена.

Физико-механические показатели образцов плит определялись по ГОСТ 4598-81, горючесть по ГОСТ 17088-71 методом огневой трубы. Результаты испытаний обрабатывались статистическими методами. Оценку достоверности различий между физико-механическими показателями контрольного и огнезащищенных образцов ДВП проводили по критерию Стьюдента [4]. С учетом этой оценки на рис.1 - 4 отражено влияние количества введенного антипирена на физико-механические показатели ДВП. Анализ данных рис.1 показывает, что увеличение количества антипиренов в ДВП приводит к снижению потерь массы при сжигании образца в огневой трубе. Потеря массы менее 20% обеспечивается при минимальном количестве антипиренов: П, 1У - 8; 1, Ш - не менее 12%. Важным является тот факт, что при расходе 8...12% антипирены не только не ухудшают физико-механические показатели плит, но в ряде случаев улучшают их по

сравнению с показателями контрольных образцов (рис.2-4).

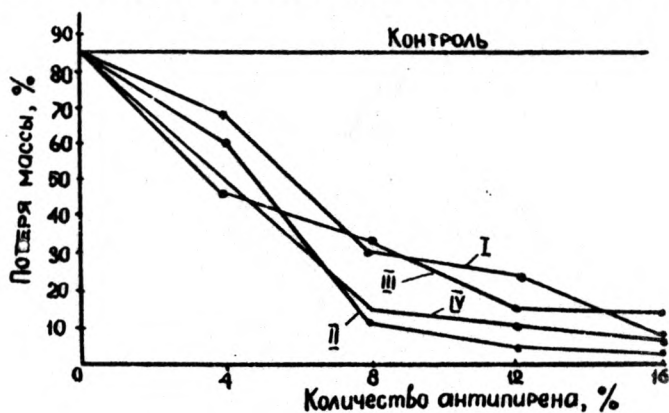


Рис.1. Влияние антипиренов на потерю массы ДВП при сжигании в огневой трубе

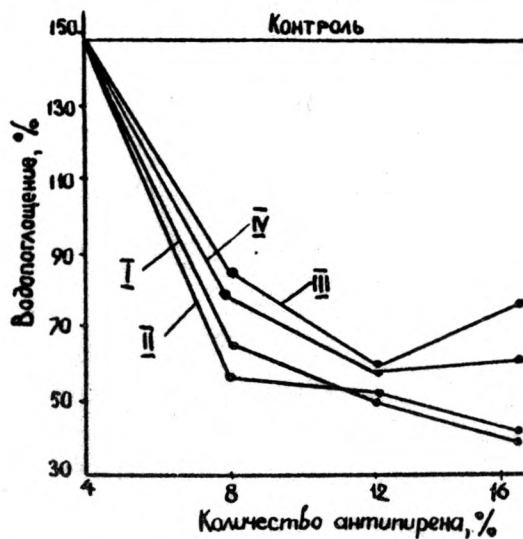


Рис.2. Влияние антипиренов на водопоглощение ДВП

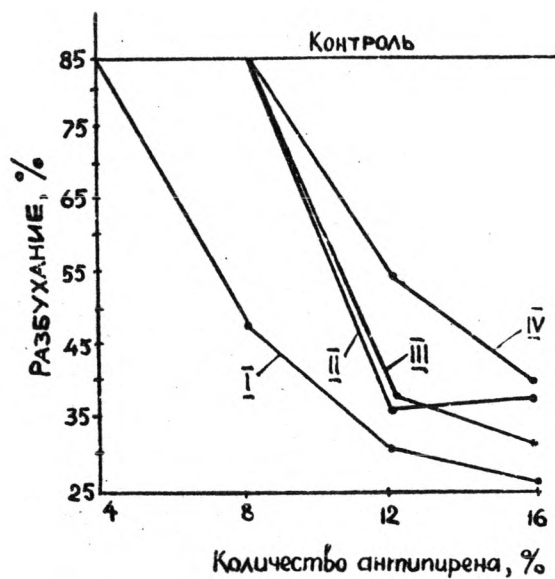


Рис.3. Влияние антипиренов на разбухание ДВП по толщине за 24 ч



Рис.4. Влияние антипиренов на предел прочности ДВП при изгибе

Различия между средними значениями показателей О-ДВП и контрольного образца статистически достоверны.

Изученные ранее антипирены на основе полиэтиленполиаминполиметиленфосфонатов при их расходе 7,5...10% снижают потерю массы при сжигании до 17...10% соответственно, но при этом несколько ухудшается прочность плит [2].

Таким образом, результаты исследования показывают, что антипирены на основе полиизопропанолполиаминометиленфосфоновых кислот при невысоком расходе эффективно снижают горючесть ДВП, не ухудшая при этом их физико-механические показатели. Окончательная оценка огнезащитного действия этих составов может быть получена при испытаниях другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1074886 СССР, МКИ³ С 09 К 3/28. Антипирен для древесных материалов/В.М.Балакин, В.С.Таланкин, Ю.И.Литвинец и др. (СССР)// Открытия. Изобретения. 1984. № 7. С.90.
2. Исследование аминометиленфосфонатов в качестве антипиренов для древесных плит/Балакин В.М., Таланкин В.С., Литвинец Ю.И. и др.//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1983. С.76-79.
3. А.с. 1286539 СССР, МКИ⁴ С 02 F 5/10. Состав для предотвращения образования отложений труднорастворимых солей при добыче и подготовке нефти/В.М.Балакин, Ю.И.Литвинец, А.А.Емков и др.//Открытия. Изобретения. 1987. № 4. С.87
4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.

УДК 674.817.41:628.3

Т.Д.Балакина, О.А.Полугарова, О.Г.Басуева
(Уральский лесотехнический институт)
А.С.Тевлина, Н.И.Скипченко, А.А.Шогенова
(Московский химико-технологический институт)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Исследования, выполненные в последние годы [1,2], показывают перспективность применения катионных полиэлектролитов для локальной очистки сточных вод производства древесноволокнистых плит (ДВП).

Ранее нами [3] было показано, что эффективность процессов очистки с помощью полиэлектролитов существенно зависит от их строения. В данной работе исследовано влияние строения полиэлектролита на процесс очистки сточных вод, а также изучена зависимость эффективности очистки от содержания загрязняющих веществ и температуры очищаемых сточных вод. В качестве объектов исследования использованы промышленный катионный полиэлектролит полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ВПК-402) и синтезированные на кафедре технологии пластмасс МХТИ им. Менделеева полиэлектролиты: полидиэтиламиноэтилметакрилата хлорид (ВА-102), полибензилдиметиламиноэтилметакрилата хлорид (ВА-112), полибисдиметиламиноизопропилметакрилата хлорид (ВА-212).

Опыты по флокуляции проводили в стеклянных сосудах. Полиэлектролит вводился в сточную воду при перемешивании в виде однопроцентного водного раствора.

Эффективность процесса очистки оценивали по степени извлечения взвешенных веществ α и степени уплотнения осадка γ .

Влияние состава сточных вод на эффективность их очистки от взвешенных веществ изучали с использованием промышленного катионного полиэлектролита ВПК-402. Были исследованы три пробы сточных вод производства ДВП Пермского домостроительного комбината (ПДК) и одна проба сточных вод Тавдинского лесокомбината (ТЛК):

	ПДК1	ПДК2	ПДК3	ТЛК
pH	4,95	4,83	4,9	5,0
Содержание загрязняющих веществ, мг/л:				
взвешенных	1800	2000	2490	3900
растворенных	6270	4390	5478	5940
минеральных	698	410	932	290

Более высокое содержание взвешенных веществ в сточных водах ТЛК связано с отсутствием на этом комбинате системы очистки сточных вод.

Характеристика сточных вод после их очистки с помощью флокулянта ВПК-402 приведена ниже

	ПДК1	ПДК2	ПДК3	ТЛК
pH	4,95	4,83	4,9	5,0
Содержание загрязняющих веществ, мг/л:				
взвешенных	22	25	33	20
растворенных	4754	3316	3200	5123
минеральных	670	390	500	257

Сопоставление характеристик сточных вод до и после очистки показывает, что в процессе очистки сточных вод наряду со значительным снижением содержания взвешенных веществ уменьшается также и содержание растворенных органи-

ческих и неорганических соединений. Зависимость степени извлечения от концентрации ВПК-402 на примере двух проб сточных вод ПДК1 и ТЛК приведена на рис.1. С повышением содержания взвешенных веществ в сточной воде возрастает и расход полиэлектrolита, необходимый для ее очистки. В связи с тем, что сточные воды производства ДВП поступают в отстойник с температурой 35...40°C, исследовался процесс очистки сточных вод при температурах 20, 30, 40, 50 и 60°C. В качестве реагента использовали полиэлектrolит ВПК-402. Влияние температуры на процесс очистки изучали на образце сточной воды ПДК. Продолжительность отстаивания—1 ч. Полученные результаты приведены ниже.

Влияние температуры на степень извлечения взвешенных веществ и степень уплотнения осадка

	Температура, °C				
	20	30	40	50	60
Степень извлечения, %	99,4	99,4	99,5	99,5	99,4
Степень уплотнения осадка, %	92,7	90,6	94,0	94,0	94,0

Изменение температуры практически не влияет на степень очистки сточных вод производства ДВП от взвешенных веществ и степень уплотнения осадка. Следовательно, при проведении процесса очистки сточных вод производства ДВП нет необходимости в нагреве или охлаждении сточных вод перед их поступлением в отстойники.

Исследования влияния строения полиэлектrolита на эффективность его использования для очистки сточных вод проведены на сточной воде ТЛК. Из рис.2 видно, что различие в строении полиэлектrolитов оказывает существенное влияние на их флокулирующую способность. Полиэлектrolиты ВА-102 и ВА-112 отличаются наличием в структуре молекул этильных и метильных групп соответственно. Использование 200 мг/л полиэлектrolита ВА-102 дает возможность извлечь 82% взвешенных веществ. Достижимая с использованием полиэлектrolита ВА-112 степень извлечения несколько выше, но при этом значительно возрастает и расход полиэлектrolита.

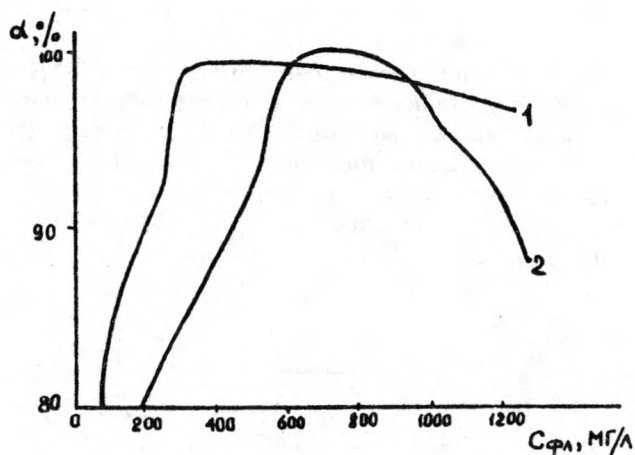


Рис.1. Зависимость степени очистки сточных вод от концентрации ВПК-402:
1 - ПДК, 2 - ТЛК

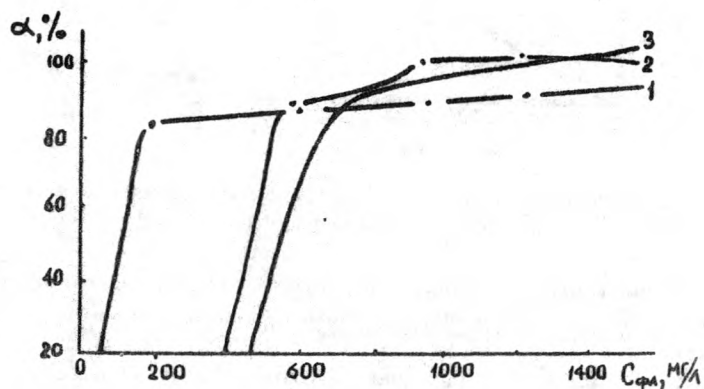


Рис.2. Зависимость степени очистки сточных вод от концентрации полиэлектролитов:
1-BA-102, 2-BA-112, 3 - BA-212

Представленная на рис.3 зависимость степени уплотнения осадка от времени показывает, что осаждение частиц под действием ВА-102 и уплотнение осадка заканчиваются практически за 10...15 мин. При использовании полиэлектrolита ВА-112 процесс осаждения частиц и уплотнения осадка продолжается 60...80 мин, и максимально достигаемая при этом степень уплотнения не превышает 76%. Для полиэлектrolита ВА-212 характерно медленное уплотнение осадка. Так, при продолжительности отстаивания 60 мин степень уплотнения осадка не превышает 10%.

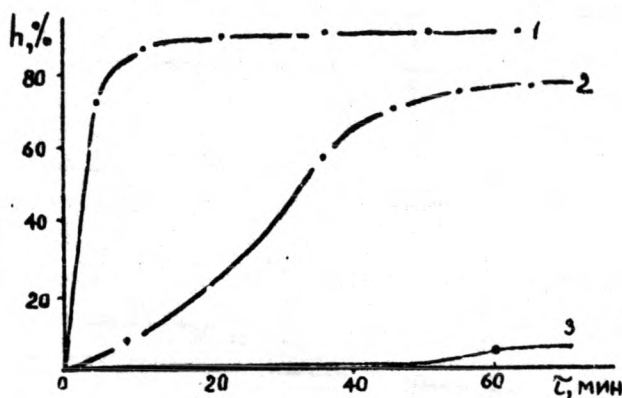


Рис.3. Зависимость степени уплотнения осадка от времени:
1 - ВА-102, 2 - ВА-112, 3 - ВА-212

Таким образом, полиэлектrolит ВА-102, синтезированный на основе диэтиламиноэтилметакрилата, наиболее эффективен в процессе очистки сточных вод производства ДВП. Из промышленных флокулянтов может быть рекомендован ВПК-402, который по достигаемой степени извлечения взвешенных веществ и скорости уплотнения осадка несколько уступает полиэлектrolиту ВА-102.

ЛИТЕРАТУРА

1. Промежуточная очистка и системы водопользования в производстве древесноволокнистых плит/Бирюков В.И., Пашков Н.М., Юрабелникова Г.А. и др.//ВНИПИЭИлеспром. Охрана окружающей среды. 1983. Вып.5. 43 с.
2. Грошев И.М., Марцуль В.Н., Сухая Т.В. Исследование процесса очистки сточных вод производства ДВП//Изв.вузов. Лесной журнал. 1986. № 5. С.88-91.
3. Влияние ПАВ и флокулянтов катионного типа на процесс очистки сточных вод производства древесноволокнистых плит/Балакина Т.Д., Бурындин В.Г., Мотькина С.Л.//Технология древесных плит и пластиков: Межвуз.сб. Свердловск, 1987. Вып.ХІУ. С.94-102.

УДК 674.815.41

Г.И.Шарев, Г.Н.Цветкова, Н.А.Громова
(Ленинградская лесотехническая академия)

ОЦЕНКА УДЕРЖИВАЕМОСТИ АНТИСЕПТИКОВ ПРИ
ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ
ПЛИТ

Технологический процесс производства биостойких древесноволокнистых плит предусматривает применение антисептиков, характеризующихся различной токсичностью [1]. Так, например, в сточной воде предельно допустимая концентрация, мг/л, пентахлорфенола составляет 0,3, пентахлорфенолята натрия – 5,0, анилида салициловой кислоты – 2,5 [2]. Применяемые промышленные антисептики вводятся в технологический поток производства древесноволокнистых плит двумя способами: нанесением в виде водных растворов на волокнистый ковер и введением в дефибраторную массу. При производстве мягких древесноволокнистых плит применяют также метод нанесения растворов антисептиков на поверхность готовых плит при помощи вальцов.

Введение водорастворимых антисептиков в древесную массу или нанесение на ковер вызывает их появление в оборотной и сточной водах.

Задача данного исследования – оценка удерживаемости токсичных продуктов в процессе производства биостойких древесноволокнистых плит с использованием промышленных антисептиков.

Для эксперимента применяли древесную массу твердого потока цеха ДВП ПМО "Невская Дубровка". Антисептики вводили в количестве, соответствующем [1]. Из промышленных антисептиков применяли пентахлорфенолят натрия, анилид салициловой кислоты, кремнефтористый аммоний, препарат ББК-3 (смесь бора – борная кислота). При нанесении указанных добавок на волокнистый ковер наблюдаются потери волокна, уходящего с отжимаемой водой при горячем прессовании древесноволокнистых плит.

	Контрольная плита	Пентахлор- фенолят натрия	ББК-3
Количество волокна в отжимаемой воде, %:			
к абс.сухой плите..	0,048	0,140	0,027
минеральная часть к абс.сухой плите $\times 10^{-3}$	0,13	0,90	0,05
Количество водораств- воримых веществ, % к абс.сух.плите...	0,314	0,460	0,650
Содержание минераль- ных, % к антисептику:			
в воде,отжатой на прессе	-	66,0	68,8
в волокне	-	12,3	2,7
Потери антисептика, % к исходному веще- ству	-	78,3	71,5

Пентахлорфенолят натрия вызывает увеличение потерь волокна в три раза по сравнению с потерями контрольной плиты. Удержание в древесноволокнистой плите пентахлорфенолята натрия и препарата ББК-3 составляет соответственно 21,7 и 28,5%, причем из препарата ББК-3 борная кислота удаляется водой полностью.

Таким образом, при нанесении водорастворимого антисептика на волокнистый ковер только незначительная его часть остается в древесноволокнистой плите горячего прессования.

Последующие эксперименты проводили при введении исследуемых антисептиков в дефибраторную массу. Как свидетельствуют данные табл.1, наблюдаются значительные потери вводимых антисептиков с оборотной водой. Так, 83,3% пентахлорфенолята натрия и 61 кремнефтористого аммония попадают в оборотную воду.

Таким образом, антисептики, вводимые в дефибраторную массу или наносимые на волокнистый ковер, в основной массе удаляются с оборотной или отжимаемой водой.

Проведенный расчет применительно к цеху ДВП производительностью 10 млн.м² плит в год показал, что при нанесении пентахлорфенолята натрия на волокнистый ковер в количестве 1,6% концентрация его в сточной воде составит 692 мг/л при ПДК 5 мг/л, при использовании анилида саляциловой кислоты в количестве 4% от веса волокна концентрация его в сточной воде составит 1550 мг/л при ПДК 2,5 мг/л [1] .

Таким образом, применение исследуемых антисептиков в производстве твердых биостойких древесноволокнистых плит может вызвать заражение сточных вод токсичными продуктами.

Последней технологической стадией производства древесноволокнистых плит, на которой возможно появление токсичных продуктов, является термообработка готовых ДВП. С целью выделяющихся газообразных продуктов на стадии термообработки была разработана установка, моделирующая условия термообработки древесноволокнистых плит, снабженная устройством для отбора газообразных веществ. Газообразные продукты отбирали в поглотитель, определяли в них количест-

Таблица 1

Распределение вводимых в дефибраторную массу
антисептиков в оборотной воде и в ДВП

Введенный антисептик	Количество введенного антисептика, г/100г	Содержание сухих веществ в оборотной воде, г/100г		Количество антисептика, оставшегося в ДВП	
		органических	минеральных	г/100г	%
Контроль - ная плита	-	1,5870	0,5472	-	-
Пентахлор- фенолят натрия	1,55	4,4135	1,8457	0,2515	16,2
ББК-3	2,66	3,7912	2,7469	0,4602	17,3
Кремнефто- ристый ам- моний	0,83	2,0948	1,0535	0,3237	39,0
Анилид са- лициловой кислоты	4,0	4,4016	3,3618	1,1854	29,7

во конденсирующих веществ. Как свидетельствуют данные (табл.2), количество конденсирующихся веществ в основном зависит от способа нанесения антисептика. Введенный в массу, он вызывает большее количество газообразных конденсирующихся продуктов, чем при нанесении на поверхность волокнистого ковра. Общая же потеря массы практически не зависит от способа введения антисептика и на 20% в среднем выше, чем у контрольной плиты.

Качество готовых древесных плит, и в первую очередь их водостойкость, зависит от способа нанесения антисептика. Введенный в массу антисептик в меньшей степени ухудшает водостойкость плит, нежели нанесенный на поверхность во-

Таблица 2

Потери массы ДВП при термообработке и изменение физико-механических показателей плит в зависимости от способа введения антисептика

Введенный антисептик	Конденсирующиеся вещества, % к контрольной плите	Потери массы, %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Набухание, %
----------------------	--	-----------------	------------------------------	----------------------------------	-------------------	--------------

Антисептик нанесен на волокнистый ковер

Контроль	—	4,6	923	34,1	40,0	31,0
Пента - хлорфенолят натрия	81,2	5,5	897	34,7	54,0	42,1
ББК - 3	93,7	6,4	922	29,6	63,1	49,7

Антисептик введен в массу

Контроль	—	4,6	923	34,1	40,0	31,0
Пента - хлорфенолят натрия	121,5	5,7	857	32,5	46,4	46,2
ББК - 3	105,0	5,5	954	30,6	37,1	36,4
Анилид салициловой кислоты	142,8	4,9	854	30,8	42,0	42,4
Кремнефтористый аммоний	110,7	5,9	875	31,7	42,1	33,8

локнистого ковра. Все антисептики одинаково негативно влияют на гидрофильность древесноволокнистых плит.

Были проведены опыты по определению удерживаемости оставшихся в готовой древесноволокнистой плите антисептиков в условиях непосредственного контакта с водой. Пентахлорфенолят натрия, препарат ББК-3, анилид салициловой кислоты и кремнефтористый аммоний довольно быстро вымываются из плиты, и через 7 сут в плите остается 6...9% антисептиков от их содержания при нанесении антисептиков на ковер. При введении антисептиков в массу их удерживаемость повышается до 10...12%.

Таким образом, проведенные исследования по сравнительной оценке удерживаемости рекомендованных промышленности антисептиков для изготовления твердых биостойких древесноволокнистых плит показали, что существующие способы введения антисептиков не обеспечивают их полного удержания в плите. Это приводит к ухудшению физико-механических показателей плит и загрязнению токсичными продуктами оборотных и сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по древесноволокнистым плитам /Бирюков В.И., Лашавер М.С., Мерсов Е.Д. и др. М.: Лесная пром-сть, 1981. 184 с.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С.422-440.

УДК 678.32

В.А.Самойлов, А.Д.Синегибская, Т.А.Донская
(Братский индустриальный институт)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ "КАРАМЕЛЬЮ", В ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Для модификации фенолоформальдегидных смол, используемых в производстве древесноволокнистых плит (ДВП), ранее использовали щелочной сульфатный лигнин, шлам-лигнин и талловый лигнин [1].

Показатели ДВП, полученных на основе фенололигнинформальдегидных смол, отвечали требованиям ГОСТ 4598-86. Модифицированные смолы отличались пониженным содержанием формальдегида и фенола, но имели низкую концентрацию (25...37%). Авторы на основе проведенных исследований разработали технологию получения фенололигнинформальдегидной смолы ФЛА-2, которую использовали в качестве связующего для ДВП из лиственной и низкосортной древесины [2].

К числу побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства Братского ПО лесопромышленного комплекса относится "карамель" (лигносодержащее вещество). "Карамель" образуется при кислотной инверсии и охлаждении предгидролизатов в производстве сульфатной кордной целлюлозы с предгидролизом, удаляется из инверторов механическим способом и, поскольку пока не находит применения, вывозится на свалку или частично утилизируется сжиганием.

Общее количество "карамели", выделяемой в инверторах из предгидролизатов, составляет, по данным ПО БЛПК, 5...7 тыс.т в год.

"Карамель" представляет собой темно-коричневую углеподобную хрупкую массу, легко размалываемую механически в порошок.

Влажность технологического продукта составляет 15...40%. По нашим данным, в состав "карамели" входят, %: лигнин ~90;

Водорастворимые вещества ~2, смолы и жиры 1,5...1,7, зола 0,2...0,4. При исследовании элементного состава найдено С 62...64, Н 5...6%. В составе функциональных групп обнаружено $\text{ОН}_{\text{фен}} \sim 3$, $\text{COOH} \sim 1$, $\text{CO} \sim 2,3...2,8\%$.

Растворимость "карамели" в 1 н растворе NaOH составляет 90...97%, водная вытяжка (1 г "карамели" в 100 мл кипящей воды) имеет pH 3,0...3,5.

Прямыми подтверждениями присутствия лигнина в осадке предгидролизата являются определение в "карамели" метоксильных групп (10,2%) и выход ванилина (8,0%) после ее нитробензольного окисления [3]. По данным авторов этой работы, в осадке предгидролизата присутствует не менее 70...80% лигнина. В составе функциональных групп были обнаружены не только фенольные гидроксильные группы (до 5,1%), но и метилольные группы (10,2%).

Учитывая лигнинную природу "карамели" и достаточно заметную массовую долю в ней реакционноспособных метилольных и фенольных гидроксильных групп, мы предлагаем использовать осадок предгидролизата для модификации фенолоформальдегидных смол. В качестве основы для модификации была выбрана фенолоформальдегидная смола СФЖ-3013, применяемая в производстве фанеры и ДВП ПО БЛПК. В серии предварительных экспериментов была изучена зависимость физико-механических свойств фенололигнинформальдегидных смол от соотношения компонентов фенол: формальдегид: "карамель": едкий натр соответственно 1 : (0,9...1,1) : (0,4...1) : (0,3...0,6).

При синтезе модифицированных фенолоформальдегидных смол использовалась "карамель" после предварительного ее размалывания до частиц со степенью дисперсности 0,15...0,25 мм.

В результате проведенных исследований разработана рецептура фенололигнинформальдегидной смолы с частичной заменой фенола "карамелью" на 30, 40 и 50%. Соответственно фенололигнинформальдегидные смолы получили название ФЛФС-30, ФЛФС-40 и ФЛФС-50.

Конденсация предложенных смол производилась следующим образом. В соответствии с рецептурой и нормами загрузки при непрерывном перемешивании в трехгорлую колбу загружали фенол, "карамель", воду и едкий натр. Температуру реакционной смеси поднимали и поддерживали в пределах 40...42°C до полного растворения "карамели". В образовавшийся раствор добавляли первую порцию формалина, нагревали реакционную смесь в течение 15...20 мин до 80...85°C и выдерживали 40...45 мин, а затем за 10...15 мин осторожно доводили до кипения. Кипячение реакционной смеси продолжали 10 мин. Полученные продукты конденсации охлаждали до 80...85°C, вводили вторую порцию формалина, повышали температуру до 85...90°C и выдерживали при этой температуре в течение 10...30 мин для получения смолы вязкостью 50...130 с по ВЗ - 4. Физико-химические свойства получаемых по этому режиму конденсации ФЛФС представлены в сравнении со свойствами смолы СФЖ-3013. Показатели, характеризующие качество смолы, определялись в соответствии с ГОСТ 20907-75 "Смолы фенолоформальдегидные жидкие".

Почти по всем показателям феноллигнинформальдегидные смолы превосходят показатели смолы СФЖ-3013 и удовлетворяют требованиям ГОСТ 20907-75 (см.с.96).

Отличительными особенностями исследуемых ФЛФС являются низкая массовая доля свободного формальдегида и пониженная массовая доля свободного фенола, что обеспечивает этим смолам заметное преимущество перед смолой СФЖ-3013. Низкая токсичность предлагаемых смол может улучшить санитарно-гигиенические условия их производства и применения.

Модифицированные "карамелью" фенолоформальдегидные смолы (ФЛФС-30, ФЛФС-40 и ФЛФС-50) использовали в производстве твердых древесноволокнистых плит. С этой целью в древесное волокно, полученное из древесины хвойных пород со степенью размола 24 С, концентрацией массы 1,9%, добавляли серную кислоту до pH 4,0...4,2, затем парафиновую эмульсию в количестве 0,5% и исследуемые смолы в количестве 0,4, 0,8 и 1,2% к массе абсолютно сухого волокна. Массу тщательно перемешивали и загружали

Электронный архив УГЛТУ

	СФЖ-3013	ФЛФС-30	ФЛФС-40	ФЛФС-50
Вязкость по ВЗ-4,с	40...130	85	92	98
Массовая доля, % :				
нелетучих веществ (сухой остаток).....	39...43	41	43	45
свободного фенола, не более.....	0,18	0,12	0,11	0,09
свободного формальдегида, не более.....	0,18	0,01	0,02	0,03
щелочи.....	4,5...5,5	4,9	5,4	5,1
бромируемых веществ	11...15	12,1	11,7	10,5
Предел прочности слоя фанеры после кипячения в воде в течение 1 ч, МПа, не менее ...	1,5	1,8	1,9	1,2
Срок хранения при 5...20°C, мес.	2...3		2	

в отливную машину для обезвоживания и формования влажного ковра. Влажные плиты прессовали при температуре 186°C, давлении 25 МПа в течение 10 с и сушили при давлении 5 МПа в течение 300 с. Затем древесноволокнистые

плиты выдерживали при температуре 170°C в течение 4 ч. Из полученных ДВП вырезали образцы соответственно ГОСТ 19592-80. Проверку прочности на изгиб производили на испытательной машине по ГОСТ 7855-74. Водопоглощение и набухание определяли через 24 ч после выдерживания их в воде при 20°C. Результаты испытаний приведены в таблице.

Из полученных данных следует, что при использовании модифицированных "карамелью" фенолоформальдегидных смол предел прочности на изгиб полученных ДВП повышается на 20...28%, набухание и водопоглощение остаются в пределах нормы и соответствуют требованиям ГОСТ 4598-74 при расходе исследуемых смол 0,8...1,2% к абсолютно сухой массе волокна.

Физико-механические показатели ДВП

ДВП, про- клеенные ФЛФС	Расход смолы, % к абс. сухой мас- се волокна	Предел проч- ности на из- гиб, МПа	Набуха- ние, %	Водопогло- щение, %
СФЖ-3013	0,4	37,0	22,5	32,7
	0,8	41,5	18,4	28,6
	1,2	39,5	14,9	23,4
ФЛФС-30	0,4	46,9	20,9	30,3
	0,8	50,7	18,1	27,2
	1,2	49,4	16,0	25,1
ФЛФС-40	0,4	46,4	21,1	30,8
	0,8	49,7	18,3	28,1
	1,2	48,4	16,4	25,7
ФЛФС-50	0,4	44,7	21,6	32,1
	0,8	46,4	18,8	29,1
	1,2	45,6	17,0	26,8
ДВП (ГОСТ 4598-86)	—	35...40	не более 20	не более 30

Рекомендуется использовать феноллигнинформальдегидную смолу ФЛФС-30 в производстве твердых ДВП, физико-механические показатели которых заметно превосходят показатели ДВП (ГОСТ 4598-74) и ДВП на основе смолы СФЖ-3013.

При расчете технико-экономических показателей установлено, что применение в производстве ДВП феноллигнинформальдегидной смолы ФЛФС-30 взамен СФЖ-3013 позволило бы ПО БЛПК иметь экономический эффект не менее 100 тыс.руб. в год.

Таким образом, модификация фенолоформальдегидной смолы "карамелью" целесообразна не только из-за повышения качества ДВП и улучшения санитарно-гигиенических условий их производства, но и экономически.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова А.А., Жданова Р.С. Твердые древесноволокнистые плиты на феноллигнинформальдегидных смолах: Экспресс-информ.; Вып.7. М: ВНИПИЭИлеспром, 1982. 15 с.

2. Получение смол на основе технических лигнинов и применение их в производстве древесноволокнистых плит/ Соколова А.А., Жданова Р.С., Шулепина Н.А., Антонова В.М.// Исследование и комплексное использование побочных продуктов сульфатного целлюлозного производства: Тез.докл. всесоюзной науч.-техн.конф. Архангельск, 1983. С.38-39.

3. Шарков В.И., Непенин Ю.Н. Трудности производства кордной целлюлозы на сибирских комбинатах.//Материалы научно-технологического факультета/ЛТА. Л., 1968. С.23

УДК 674.817-41

Г.И.Парев, А.М.Сингуринди
(Ленинградская лесотехническая академия)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРЕССОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

В технологическом процессе изготовления твердых древесноволокнистых плит одной из наиболее сложных и ответственных операций является горячее прессование, которое определяет производительность цеха и в значительной степени качество готовой продукции.

Процесс прессования делится на три стадии: отжим, сушку, закалку. Температура на всех стадиях остается постоянной, давление прессования изменяется на каждой стадии согласно технологическому режиму. Волокнистый ковер поступает к прессу с относительной влажностью 65...70%. На первой ступени цикла прессования под воздействием давления из влажного волокнистого ковра отжимается $1/3$ содержащейся в нем воды, тем самым сухость ковра доводится до 50...55%. Удаление воды путем отжима в прессе приводит к потере большого количества древесного волокна и химикатов, применяемых в виде добавок в древесную массу. Кроме того, вода, омывая плиты пресса, после отжима загрязняется техническими маслами и потому не может быть возвращена в технологический поток и дальше подается на очистные сооружения. Одновременно с древесным веществом и химикатами отжатая вода уносит часть тепла плит пресса, что приводит к дополнительным энергозатратам, поэтому снижение влажности волокнистого ковра, поступающего на горячее прессование, позволит снизить потери древесного вещества, исключить появление оборотных вод с пресса и интенсифицировать процесс прессования.

Известно [1], что обработка электрических материалов в электромагнитном поле сверхвысоких частот (2400 МГц) приводит к интенсификации нагрева материала.

Существует способ прессования древесноволокнистых плит в прессе, который обогревается высокочастотной энергией [2]. Однако отжим воды из волокнистого ковра при таком способе нагрева приводит опять же к значительной потере древесного вещества и загрязнению оборотных вод.

Нами для нагрева влажного волокнистого ковра использовался метод обработки в электромагнитном поле сверхвысоких частот (ЭМП СВЧ). Экспериментальное определение тепло- и массопереноса при сушке влажного волокнистого ковра проводили на образцах, вырезанных из волокнистого ковра толщиной 18 мм, влажностью 75%, сформированного в условиях цеха ДВП МПО "Невская Дубровка". Использовали образцы размером 200х200, 100х100, 50х50 мм.

Для изучения динамики распределения влаги в волокнистом ковре образцы рассекали по поперечному сечению и влажность каждого из 4-х слоев определяли по стандартной методике. Определение температурного поля по толщине ковра проводили на тех же образцах. Температуру каждого слоя измеряли специально разработанными микротермопарами ХК - 0,03 мм, которые вводили в ковер после прекращения воздействия ЭМП СВЧ, и регистрировали потенциометром типа КСП-4.

С увеличением продолжительности прогрева материала (рис.1) температура в центре волокнистого ковра остается выше температуры периферийных слоев. Наличие внутреннего источника тепла, вызванного поглощением СВЧ-энергии, приводит к быстрому нагреву внутренних слоев волокнистого ковра. Рост температуры способствует интенсивному парообразованию в центре ковра, и под действием градиента избыточного давления пара происходит перенос паровоздушной смеси из центра к периферии. Как свидетельствуют данные рис.2 и 3, в первые 10...15 мин нагревания волокнистого ковра количество перемешиваемой влаги увеличивается во всех слоях по толщине ковра и достигает максимального значения через 15 мин. Процесс удаления воды из внутренних слоев идет интенсивно, и через 25 мин от начала прогрева влажность внутри ковра достигает 8...10, а на периферии 30...35% (см.рис.1).

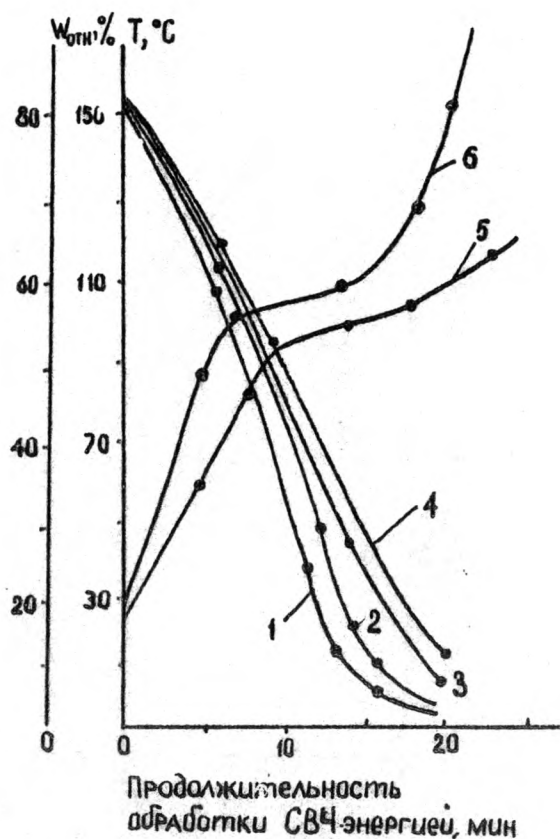


Рис.1. Зависимость температуры и влажности по толщине образца размером 200 x 200 x 18 мм от продолжительности воздействия СВЧ-энергии:

1,2 - внутренние слои, 3,4 - внешние слои,
 5 - поверхность ковра, 6 - центр ковра

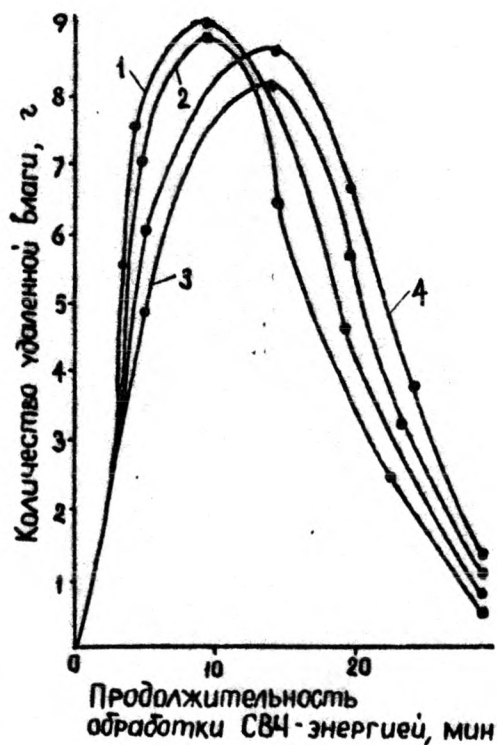


Рис.2. Динамика удаления влаги по толщине образца размером 50 x 50 x 72 мм:
1, 2 – внутренние слои, 3, 4 – внешние слои

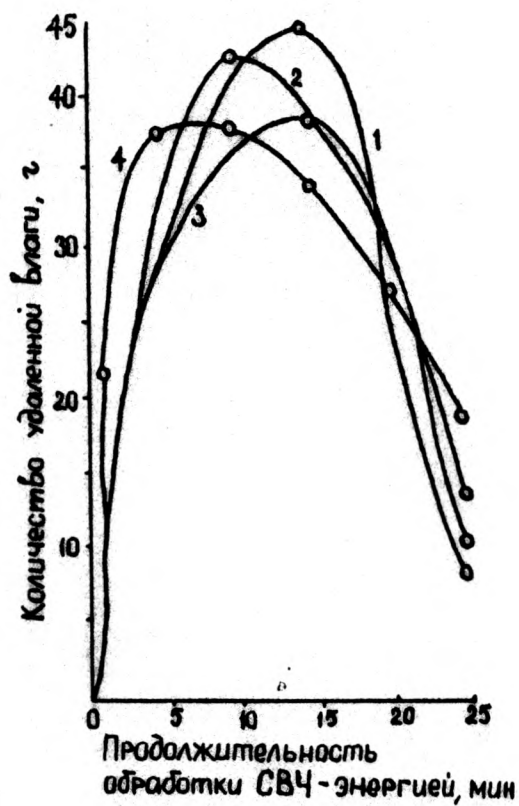


Рис.3. Динамика удаления влаги по толщине образца размером 200 x 200 x 72 мм:
1, 2 - внутренние слои, 3, 4 - внешние слои

Удаление влаги из волокнистого ковра в ЭМП СВЧ наблюдается на образцах различной площади и толщины и состоит из двух периодов: до 15 мин включительно интенсивность нарастает, дальнейшая обработка приводит к снижению интенсивности перемещения влаги.

Последующие исследования проводили на образцах размером 200 x 200 x 18 мм. С целью определения влияния влажности ковра перед прессованием на потери древесного вещества и физико-механические показатели готовых плит влажный волокнистый ковер подвергали обработке в ЭМП СВЧ от 6 до 16 мин. График прессования представлен на рис.4, б. Продолжительность "сушки" в прессе изменяли от 4 до 8 мин. Готовые плиты проходили термообработку в закалочной камере в течение 4 ч при температуре 155°C. Часть образцов была испытана без термообработки (таблица).

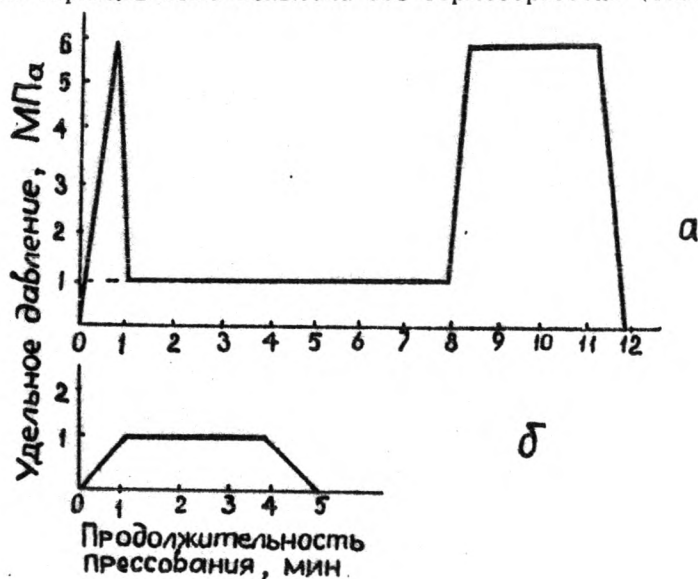


Рис.4. Графики прессования:
а – традиционный,
б – экспериментальный

Влияние влажности волокнистого ковра перед прессованием на потери древесного вещества и физико-механические показатели готовых плит

Влаж- ность во- локнистого ковра, %	Выход древес- ного вещества, %	Потери древес- ного вещест- ва, %	Физико-механические по- казатели плит		
			σ , МПа	A_s , %	α_s , %
75 (контроль)	90,0	10,0	44,0	27,0	15,7
Без термообработки					
70	95,0	5,0	41,7	27,5	17,9
65	96,6	3,4	43,5	27,0	16,5
50	99,5	0,5	45,5	25,1	15,5
47	98,6	1,4	42,6	26,2	16,0
С термообработкой в течение 4 ч					
70	96,0	4,0	42,0	26,0	16,5
65	96,2	3,8	44,0	20,7	15,3
50	99,8	0,2	46,4	20,2	15,0
47	98,6	0,4	43,6	20,4	15,0

Примечание. Продолжительность прессования плит 4 мин (контроля - 12 мин).

Выход древесного вещества контрольных плит, запрессованных по графику (рис.4,а), принятому в производственных условиях - 90%, при этом потери составляют 10%. Определение потерь древесного вещества производили по ранее разработанной методике [3]. Удлинение цикла "сушки" волокнистого ковра в прессе снижает прочность плит.

Уменьшение влажности волокнистого ковра перед прессованием с 75 до 50% увеличивает выход древесного вещества, прочность плит возрастает. Однако при влажности волокнистого ковра 47% наблюдаются увеличение потерь древесного вещества, снижение прочности древесноволокнистых плит и уменьшение их водостойкости.

Таким образом, уменьшение влажности волокнистого ковра перед прессованием до 50% позволяет сократить потери древесного сырья до 0,5%, а также изменить график прессования плит и сократить его продолжительность с 12 до 5 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комбинированная сушка шпона//Плиты и фанера: Экспресс-информ., Вып.9. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984. С.20-24.
2. Чистяков А.М. Прессы для деревообрабатывающей промышленности. М.: Лесная пром-сть, 1977. 232 с.
3. Исследовать и разработать новые технологические процессы получения древесных плит, уменьшающие применение токсичных веществ и воздействие на окружающую среду: Отчёт о НИР (промежут.)/ЛТА, Руководитель А.А.Эльберт. № ГР 01811005848. Л., 1984. 100 с.

УДК 674.817

М.В.Иванова, Н.В.Липцев
(Ленинградская лесотехническая академия)

ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В последнее десятилетие специалисты, занятые в производстве древесноволокнистых плит, все чаще обращаются к решению проблем снижения температуры гидротермической обработки шепы, связанных с экономией энергии, увеличением выхода древесного вещества в плите и уменьшением загрязнения водоемов. Особенно это относится к проблеме использования лиственных рассеяннососудистых пород с мягкой древесиной (осины, ольхи, тополя, липы, ивы), отличающихся высоким содержанием легкогидролизующихся веществ

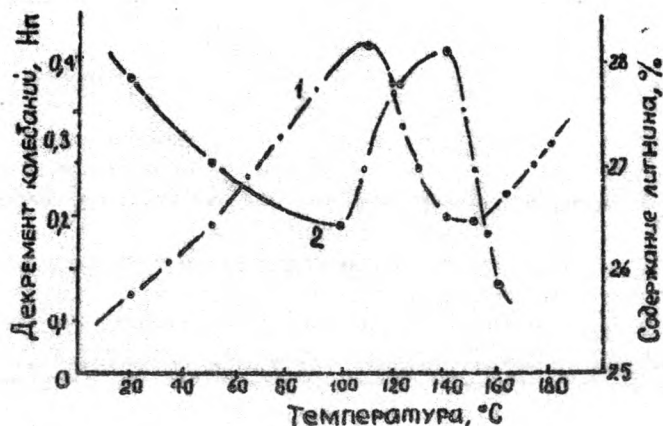
(пентозанов более 20%) и низким содержанием волокнистых элементов (волокон либриформа и трахеид около 50%). Так, при снижении температуры обработки щепы ивы Селой со 160 до 120⁰С выход древесного вещества, поступающего на формирование плит, увеличивался с 82 до 90% [1]. Однако получение плиты имели неудовлетворительные показатели качества.

Целью данных исследований являлось установление возможностей получения древесноволокнистых плит из осиновой древесины, имеющих удовлетворительные показатели качества, при низких температурах гидротермической обработки щепы (100...140⁰С).

Ранее в работе [2] было показано, что указанный интервал температур относится к области структурирования. С повышением температуры происходит уменьшение модуля поперечного сдвига, характеризующего степень разрыхления структуры вещества, и незначительное снижение модуля сдвига, характеризующего состояние межволоконных и межфибриллярных связей. Увеличение выдержки при постоянных температурах в этой области не вызывает изменения реологических показателей, но при критической температуре (для осины - 130⁰С) показатели модуля сдвига существенно возрастают с увеличением выдержки до 2 ч. Это указывает на увеличение общей вязкости древесного вещества при сохранении разбухшей, расшатанной структуры (модуль потерь не меняется), что может быть объяснимо увеличением массы основных компонентов древесины, т.е. не только разрушением углевод-лигнинного комплекса, но и присоединением низкомолекулярных углеводов. Наличие высоких значений модуля потерь не должно вызывать значительного увеличения расхода энергии на размол и одновременно должно обеспечивать достаточно прочную связь между волокнами в процессе прессования плит.

Проверка этих предположений проведена в лабораторных условиях. Гидротермическая обработка щепы проводилась в 17-литровом автоклаве, размол - на одностороннем рафинере с диаметром дисков 300 мм. Масса анализировалась на степень помола, фракционный и химический составы. Фракционирование

массы проводилоась на аппарате типа "Хурум". Содержание целлюлозы определялось по Кюршнер-Хофферу, лигнина - по Комарову, остальные компоненты - в соответствии с [3]. Древесноволокнистые плиты изготавливались по общей методике мокрым способом: температура прессования 190°C с продолжительностью 8 мин, режим термообработки: 170°C - 4 ч. Испытания плит проводились согласно ГОСТ 4598-86. Полученные результаты представлены в табл.1, 2 и на рисунке.



Зависимость изменения физико-химических свойств осиновой древесины от температуры гидротермической обработки:

- 1 - логарифмический декремент колебаний,
- 2 - содержание лигнина

Сопоставление изменения содержания лигнина с изменением декремента колебаний (рисунок, табл.1) показало, что имеется определенная взаимосвязь. Увеличение показателей декремента колебаний соответствует уменьшению содержания

лигнина и наоборот, но со сдвигом на 10°C в сторону низких температур согласно концепции эффективности процесса размола Хеглунда [4]. Максимальные значения показателей эффективности ($\eta = E\Delta$) на 10°C ниже максимальных значений показателя декремента, что подтверждает ранее высказанные предположения. Тенденция к возрастанию содержания лигнина наблюдается и при увеличении продолжительности пропаривания при 130°C .

Общую статистическую деструкцию (нерегулируемое разрушение основных связей внутри полимера) для лигнина можно охарактеризовать только изменением количества стабильных свободных радикалов, при этом общая молекулярная масса благодаря сетчатой структуре может не изменяться. Незначительные изменения молекулярной массы и общего содержания лигнина могут наблюдаться при псевдодеполимеризации – при расщеплении сложноэфирных связей с отщеплением низкомолекулярных углеводов. Для области структурирования основными будут процессы возрастания молекулярной массы и общего содержания лигнина в результате присоединения низкомолекулярных углеводов по местам образующихся свободных радикалов. Общее изменение массы при этом будет незначительным, что и наблюдается экспериментально. Можно предположить, что при использовании оптимальных условий гидротермической обработки осинового щепы можно получить значительное увеличение выхода древесного вещества с сохранением или допустимым снижением прочности плит.

Результаты испытания массы и плит, полученных при исследуемых режимах пропаривания (см. табл. 2), подтверждают высказанные предположения. Показатели плит, изготовленных из древесноволокнистой массы с пропариванием при 130°C в течение двух часов, после термообработки были близки к показателям плит, полученных по производственным режимам при высоких температурах гидротермической обработки. Лабораторный режим ($160^{\circ}\text{C} - 16$ мин) соответствует производственному ($180^{\circ}\text{C} - 1$ мин). Высокие показатели водопоглощения и набухания объясняются отсутствием в композиции плит гидрофобизирующих и связующих веществ. При их

Таблица 1

Содержание компонентов основной древесины, %, при различных режимах гидротермической обработки (исходная относительная влажность шепы 40%)

Условия обработки, °С - мин	Влажность после обработки	Выход по шепе без промывки	Щедролюлоза	Лигнин	Пентозаны Опт. плотность	Водорастворимые	Вещества экстрагируемые хлорметиленом
20-16	92,89	98,2	46,78	27,85	$\frac{19,59}{0,39}$	3,50	0,30
50-16	96,02	97,8	45,14	27,03	$\frac{19,37}{-}$	5,98	0,51
100-16	96,02	98,3	44,84	26,46	$\frac{19,33}{0,40}$	6,69	0,65
110-16	95,28	98,5	43,90	27,01	$\frac{19,34}{0,40}$	6,80	0,55
120-16	95,78	97,5	43,13	27,69	$\frac{19,99}{0,33}$	7,94	0,64
130-16	95,72	98,9	44,50	27,30	$\frac{19,82}{0,35}$	7,88	0,50

Окончание табл.1

Условия обработки, ОС - мин	Влажность после обработки	Выход по шепе без промывки	Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны		Водорастворимые	Вещества, экстрагируемые хлорметиленом
					Оптич.	плотность		
140-16	94,25	97,3	44,00	28,20	$\frac{19,20}{0,30}$		7,42	0,64
160-16	96,57	96,9	45,37	25,84	$\frac{19,80}{0,32}$		7,75	0,72
130-30	97,30	-	44,14	26,72	20,22*		7,01	0,47
130-60	96,72	-	44,22	26,34	20,20*		7,61	0,45
130-120	95,70	-	44,75	27,70	19,52*		7,02	0,49

* В эксперименте определение оптической плотности не проводилось.

Таблица 2

Свойства низкотемпературной древесноволокнистой массы из основной древесины и изготовленных из нее плит

Показатели	Условия гидротермической обработки (температура, °С - время, мин)			
	110-16	130-16	130-120	160-16
Степень помола массы, °ШР	8,5	8,5	9,0	10,0
Фракционный состав:				
∞ /4*	78,7	75,4	69,2	-
4/10	11,2	12,4	16,8	-
10/20	6,8	6,2	7,4	-
20/0	6,0	6,0	6,6	-
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа*	$\frac{46}{86}$	$\frac{83}{108}$	$\frac{78}{116}$	$\frac{100}{120}$
Водопоглощение, %	$\frac{64,0}{59,8}$	$\frac{67,6}{55,3}$	$\frac{66,0}{56,4}$	-
Набухание, %	$\frac{59,2}{45,4}$	$\frac{71,1}{40,2}$	$\frac{63,0}{43,5}$	-

* Показатели прочности плит выражены в процентах к показателям контрольных плит, полученных из массы, обработанной при 160°С - 16 мин (35 МПа до термообработки). ДВП изготавливались без изменения связующих и гидрофобных добавок.

Примечания: 1. Номера сит, через которые прошли и на которых задержались волокна, приведены в метрической системе.

2. В числителе приведены показатели плит без термообработки, в знаменателе - после нее.

Введении согласно применяемой на предприятиях технологии можно получать плиты, полностью удовлетворяющие требованиям ГОСТ 4598-86 на твердые плиты марки А.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения твердых древесноволокнистых плит из осиновой древесины с использованием низкотемпературной гидротермической обработки щепы. Лучшим режимом является $130^{\circ}\text{C}-2 \text{ ч}$. Энергетические вопросы – расход энергии на размол щепы, подвергнутой низкотемпературной гидротермической обработке, и возможность получения экономического эффекта от снижения расхода пара при возрастании затрат энергии на размол – будут рассмотрены в дальнейших работах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chawla J.S., Singh Jeet. Low Temperature Thermo-Mechanical Pulping for Fibre Boards // Indian Pulp and Paper. 1982. April-May. №6. P. 27-32.
2. Лищев Н.В., Мозалевская Е.И. Исследования гидро-термической обработки осиновой древесины // Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1982. С.111-123 (Межвуз.сб., вып.1X).
3. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/Оболенская А.В., Шеголев В.П., Аким Г.Л. и др. М. Лесная пром-сть, 1965. 412 с.
4. Hoglund H. Physical properties of wood on re-
Lation of chip refining // Tappi. 1976. Vol. 59. №6.
P. 144.

УДК 674.815

А.В.Дзюжинин, Н.А.Кошелева, В.Н.Антакова
(Уральский лесотехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОРСКОЙ ТРАВЫ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Морские травы играют существенную роль в жизни моря, являясь продуцентами органического вещества и важным трофическим звеном в экосистемах прибрежных зон. Заросли трав служат убежищем, пастбищем и нерестилищем для рыб и других морских животных. В нашей стране и за рубежом морские травы используют как набивочный, упаковочный, теплоизоляционный материал, удобрение, источник углеводов для производства кормовых дрожжей, некоторых химических продуктов и т.д. В мелководной части Каркинитского залива и по всей акватории Джарылгачского, Тендровского и Горьковского заливов Черного моря располагаются обширные подводные дуга, состоящие в основном из морской травы zostеры (*Sostera marina*), или камки. Осенью происходит массовое опадание листьев, которые в больших количествах выбрасываются штормами на берег (250...300 тыс.т). В настоящее время такое огромное количество сырья практически не используется, в то время как климатические, экологические и хозяйственные особенности развития этого региона страны требуют экономичного и эффективного использования штормовых выбросов моря, в частности для изготовления дефицитных в Крыму строительных материалов.

С целью обоснования практического использования морской травы (камки) для изготовления плитных материалов важное значение имеет изучение ее физико-механических свойств, химического состава, способов подготовки сырья, оказывающих решающее влияние на качество плит.

Штормовые выбросы моря в сухом виде представляют собой довольно ломкую травянистую массу зеленовато-бурого

цвета с включениями песка, ила, ракушек, на поверхности некоторых травинок встречается солевой налет белого цвета.

Плотность морской травы определялась по количеству вытесненной воды в соответствии с ГОСТ 16448,31-78 и весовым методом и в среднем составила 611 кг/м^3 , насыпной вес неизмельченного сырья при влажности 13% не превышает 55 кг/м^3 .

Водопоглощение морской воды определяли весовым методом по ГОСТ 16483,20-78. Относительное водопоглощение травы при исходной влажности 13,2% за 24 ч составляет 242,9%.

Относительное разбухание, или увеличение линейных размеров, за 24 ч составит по толщине и ширине соответственно 14,6 и 4,7%. Длина травинок при вымачивании практически не изменяется.

Механическая прочность травинок определялась по ГОСТ 13525,1-79 на испытательной машине типа ВЭВ. Предел прочности на разрыв по длине составляет 40...45 МПа, разрывная длина – 10...12 тыс.м, что незначительно повышает показатели некоторых сортов бумаг, разрывная длина которых около 8 тыс.м (крафт-бумага). Ниже приведены физико-механические свойства травы по сравнению с физико-механическими свойствами древесины сосны.

Физико-механические свойства морской травы

	Морская трава	Сосна (ядро)
Плотность, кг/м^3	611	500
Влажность, %	13,2...20,9	12
Водопоглощение, %	242,9	160
Разбухание, %:		
по толщине	14,6	-
по ширине	4,7	-
Предел прочности при растяжении		
вдоль, МПа	40...45	103,5
Биостойкость, %	7,0	39,0
Огнестойкость, %	26,4	-

Определение биостойкости морской травы проведено по методике, разработанной на кафедре защиты леса Уральского лесотехнического института.

Для испытаний использовалась культура пленчатого домового гриба *Canthophora Cerebella* из класса *Basidiomycetes*. Питательной средой служили увлажненные сосновые опилки с добавлением 5% овсяной муки. Абсолютная влажность среды в колбах после стерилизации составляла 300%. В колбы с разросшейся культурой пленчатого домового гриба помещались на специальных иглах образцы морской травы и контрольные сосновые образцы. Предварительно определялись влажность и масса образцов. Через 40 дней вновь были определены влажность и масса образцов. Результаты исследования свидетельствуют о высокой биостойкости камки.

Определение биостойкости морской травы было проведено в испытательной пожарной лаборатории УПО УВД Свердловского облисполкома в соответствии со стандартом СЭВ 2477-80 "Пожарная безопасность в строительстве. Методы определения группы трудносгораемых материалов". Была подготовлена партия образцов, которые представляли собой слегка уплотненные брикетки из травы, обмотанные латунной проволокой.

Перед испытанием образцы кондиционировались. Горючесть травы определялась методом "керамической трубы" и оценивалась по потере массы образца при горении и продолжительности горения после воздействия пламени газовой горелки. Средняя потеря массы составляет 26,4%, т.е. морская трава может быть отнесена к горючим трудновоспламеняющимся материалам, хотя по степени выгорания приближается к границе группы легковоспламеняющихся материалов.

Химический состав тканей морских трав изменяется в зависимости от вида, стадии развития и условий произрастания. Только что срезанная растущая трава содержит 75...85% влаги и 18...25% сухих веществ. После высушивания на солнце получается материал, содержащий 12...25% влаги и 75...88% сухих веществ, которые состоят из органических и минеральных веществ. Относительное содержание последних

закономерно снижается от весны к осени, что объясняется увеличением относительного содержания органических веществ. В сухом веществе морской травы содержится 13...22% минеральных веществ, представленных в основном растворимыми в воде солями (12%), главным образом хлористым аммонием, а также небольшими количествами хлористых и сернокислых солей калия, магния и нерастворимым кремнеземом (7...8%). В составе водорастворимых солей морской травы zostеры присутствует очень мало соединений йода (0,002...0,017%) и отсутствуют соединения брома.

Основными компонентами являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин.

Химический анализ морской травы проводился по методикам, принятым в химии древесины [1, 2].

Определение компонентов при количественном анализе растительного сырья рекомендуется проводить в определенной последовательности. Измельченная морская трава экстрагировалась спиртобензольной смесью (1:2), а в остатке после экстракции определялись вещества, экстрагируемые горячей водой, лигнин по Комарову, легкогидролизуемые вещества. Целлюлоза и зольные вещества определялись в исходной навеске.

Для анализа отбирались частицы, которые проходят через сито с диаметром отверстий 1 мм и остаются на сите с диаметром отверстий 0,25 мм.

Результаты химического анализа приведены ниже. Содержание компонентов рассчитывалось по отношению к исходной, абсолютно сухой навеске. Для сравнения приведены химические составы, %, морской травы и древесины хвойных и лиственных пород [3, 4].

По данным химического анализа можно сделать вывод, что в морской траве содержится много веществ, экстрагируемых горячей водой, легкогидролизуемых и зольных.

По содержанию водозастрактивных веществ морская трава близка к древесине лиственницы (12...15%) и к некоторым однолетним растениям, например стеблям хлопчатника

	Морская трав	Лист - венница	Сосна	Береза	Осина
Вещества, экстра- гируемые:					
спиртобензолъ- ной смесью	2,33	2,35	5,60	0,91	2,10
горячей водой	10,87	11,90	2,89	1,41	2,70
Легкогидролизуе- мые вещества	38,01	13,58	19,80	26,54	16,00
Лигнин по Кома- рову	19,80	29,50	25,58	19,74	21,30
Целлюлоза по Кюршнеру и Хоф- феру	29,45	45,80	45,60	35,38	41,77
Зольные веществ- ва	15,83	0,30	0,17	0,14	0,26

(10,6%). По содержанию веществ, экстрагируемых спирто-бензольной смесью, легкогидролизуемых веществ, целлюлозы и лигнина морская трава сходна с древесиной листвен-ных пород.

Таким образом, морская трава по химическому составу в основном близка к древесине лиственных пород, но отличается большим содержанием водозкстрактивных и легкогидролизующихся веществ и малым содержанием целлюлозы.

Результаты изучения физико-механических свойств морской травы свидетельствуют, что она может быть использо-вана для получения плитных материалов, отличающихся повы-шенной био- и огнестойкостью, что очень важно для строи-тельства.

В ходе экспериментов было изучено влияние группы техно-логических факторов режима изготовления (влажности травы, содержания связующего, давления, температуры и др.) на фи-зико-механические свойства плит.

Исследования плитных материалов из морской травы показали, что такие плиты могут использоваться в качестве изоляционных материалов в строительстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/Оболенская А.В., Шеголев В.П., Аким Г.Л. и др. М.: Лесная пром-сть, 1965. 27 с.
2. Количественный химический анализ растительного сырья/Шарков В.И., Куйбина Н.И., Соловьева Ю.П. и др. М.: Лесная пром-сть, 1967. 39 с.
3. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.;Л: Изд-во АН СССР, 1962. 412 с.
4. Плитные материалы и изделия из древесины без добавления связующего/Под ред.проф.Петри В.Н. М.:Лесная пром-сть, 1976. 360 с.

УДК 630.865.02

А.Н.Кириллов, В.Г.Бирюков, С.Н.Мишков
(Московский лесотехнический институт)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОПИТКИ БЕРЕЗОВОГО ШПОНА

Древесные материалы, используемые в качестве конструктивных, наряду с прочностными свойствами должны обладать и специальными свойствами, такими как огнезащитность, водостойкость и др. Достичь этих свойств можно путем пропитки древесины специальными составами. Наиболее широко используются в практике методы пропитки в ваннах и под избыточным давлением [1]. В последние годы значительный интерес проявляется к ультразвуковому методу пропитки. Однако воздействие ультразвукового поля на пропитку древесины изучено недостаточно. Имеющиеся данные [2] говорят об интенсификации процессов массопереноса при

воздействии ультразвука. В настоящей работе изучалась эффективность пропитки в поле ультразвука и при совместном воздействии ультразвука и избыточного давления в сравнении с эффективностью пропитки под действием одного избыточного давления. Эффективность пропитки оценивалась величиной поглощения соли.

Все три способа пропитки осуществлялись в герметически закрывающейся ванне, в которой создавалось ультразвуковое поле частотой 19,3 кГц с помощью генератора УЗГ-3-04 или избыточное давление величиной 0,4 МПа с помощью насоса НВН-100Б, или то и другое одновременно.

В эксперименте использовали березовый шпон с размерами образцов 90х90х1,5 мм и относительной влажностью 9...10%. В качестве пропиточных составов использовали 30-процентный раствор гидрофосфата аммония (диаммонийфосфата), 18-процентный БЕ-11 (смесь буры с борной кислотой) и 18-процентный ХМХА-1110 (смесь бихромата калия медного купороса и хлористого аммония). Температура растворов при пропитке - 20...30°C, время пропитки - 10 мин.

Образцы помещали в ванну таким образом, чтобы волокна древесины были перпендикулярны дну ванны. Достигалось это с помощью специального приспособления типа гребенки, позволяющего пропитывать одновременно до 15 образцов. Пропиточные растворы заливались в одном случае так, чтобы в системе образовалась стоячая вода, для чего глубину раствора делали равной длине волны ультразвукового поля, а в другом так, чтобы в системе образовалась бегущая волна - при этом глубину раствора делали равной 1,2 длины волны. Оба этих варианта дали одинаковые результаты для растворов БЕ-11 и ХМХА-1110. Для раствора диаммонийфосфата использовалась только бегущая волна.

Для анализа содержания солей в шпоне эффективность пропитки оценивалась, с одной стороны, по расчетному поглощению антипирена $G_{a.расч}$ шпоном:

$$G_{a.расч} = \frac{G_{p-ра\ C}}{100}, \quad (1)$$

где $G_{p-ра}$ - количество поглощенного шпоном раствора, %
к массе абсолютно сухого шпона до пропитки,

C - концентрация пропиточного раствора, %, с другой стороны, определялось фактическое поглощение антипирена $G_{a.ФАКТ}$ шпоном:

$$G_{a.ФАКТ} = \frac{m_{01} - m_0}{m_0} 100, \quad (2)$$

где m_0 - масса абсолютно сухого шпона до пропитки, кг,

m_{01} - масса абсолютно сухого шпона после пропитки, кг.

При исследовании пропитки шпона в ультразвуковом поле было установлено, что содержание соли в шпоне, пропитанном этим методом, невелико и составляет 3...5%. Следует заметить, что расчетное содержание соли в шпоне, вычисленное по формуле (1), значительно превосходит фактическое. Так, например, расчетное содержание диаммонийфосфата в шпоне составляет 7,5%, а фактическое - 5,6%, что меньше расчетного на четверть. Это означает, что концентрация раствора в шпоне составляет 22, тогда как исходная концентрация пропиточного раствора - 30%. Объясняется это тем, что скорость проникновения в шпон молекул воды больше скорости проникновения молекул диаммонийфосфата из-за адсорбции последних элементами древесины. Адсорбцией можно объяснить и интенсивное высаливание антипирена на поверхность шпона.

Изучение пропитки шпона под избыточным давлением дало следующие результаты. За 10 мин пропитки при давлении 0,4 МПа в шпон входит около 80% пропиточного раствора каждого из трех исследованных препаратов. Однако поглощение шпоном солей из растворов антипиренов различно. Для препарата ХМХА-1110 расчетное поглощение не отличается от фактического, составляя 16...17%, т.е. при избыточном давлении проникающая способность раствора практически не отличается от проникающей способности воды, в которой растворен препарат. Для раствора диаммонийфосфата наблю-

дается незначительное расхождение расчетного (25%) и фактического (23%) поглощений. Для препарата же ББ-11 это расхождение существенно: расчетное поглощение составляет более 14%, а фактическое около 8, что говорит о низкой проникающей способности препарата в шпон в условиях нашего эксперимента. Фактическое поглощение здесь меньше расчетного в 1,8 раза. Таким образом, при избыточном давлении разница в фактическом и расчетном поглощениях (кроме препарата ХМХА-1110) наблюдается так же, как и при ультразвуковой пропитке. Метод ультразвуковой пропитки менее эффективен, чем пропитка под давлением.

Значительный интерес представляет метод пропитки в двойном поле, т.е. при одновременном воздействии на шпон, находящийся в растворе антипирена, двух полей (ультразвук + + давление). Как указывается в работе [3], при пропитке древесины фенолоспиртами этим методом достигается проникновение смолы даже в межклеточные пространства. В нашем случае при пропитке под давлением 0,4 МПа и при воздействии ультразвукового поля в течение 10 мин (схема экспериментальной установки для пропитки шпона методом ультразвук + + давление приведена на рисунке) все три исследуемых раствора ведут себя по-разному.

Пропитка в двойном поле раствором диаммонийфосфата ничем не отличалась от пропитки под давлением, т.е. в шпон вошло около 80% раствора с содержанием соли около 23% от веса абсолютно сухого шпона при расчетном содержании 25%. В этом случае наложение полей не дало увеличения поглощения антипирена. При пропитке же раствором ББ-11 и особенно ХМХА-1110 эффект наложения полей проявился. Так, для ББ-11 поглощение шпоном раствора составило 97...98% (при действии одного избыточного давления - 80%), а фактическое поглощение солей - 9,7 при расчетном свыше 17%. Для ХМХА-1110 отличие еще значительнее: количество поглощенного шпоном раствора составило 116% при совпадающих расчетном и фактическом поглощениях солей (21...22%). В качестве сравнения отметим, что при пропитке методом вымачивания для введения 118% воды в шпон с начальной влажностью 9...10% необходимо 5 сут.

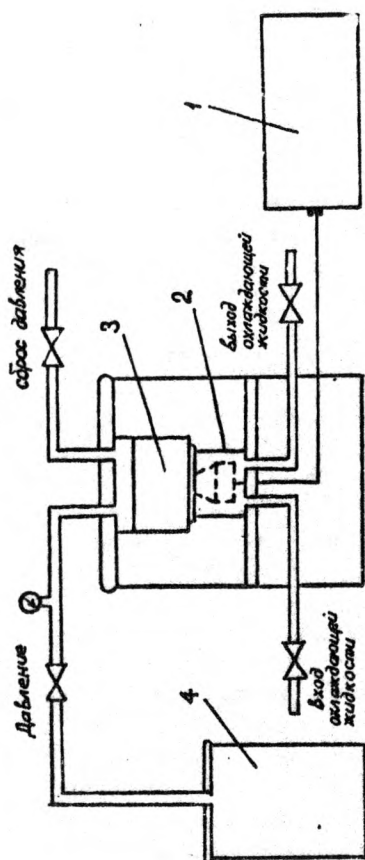


Схема установки для приточки шпона методом ультразвука + давлении:

- 1 - ультразвуковой генератор, 2 - магнитострикционный преобразователь,
- 3 - пропиточная ванна, 4 - система избыточного давления

Таким образом, в наших опытах наложение ультразвука на поле избыточного давления увеличило поглощение двух растворов (ББ-11 и ХМХА-1110) их трех испытанных. При этом для обоих растворов соотношение между расчетным и фактическим содержанием солей в шпоне по сравнению с этим же соотношением при пропитке под давлением не изменилось, т.е. наложение ультразвука на поле давления вызвало увеличение проникающей способности всего раствора, а не отдельных его компонентов.

После пропитки шпона различными методами нами исследовалось и распределение антипирена в элементах древесины. При этом бесцветные антипирены (ББ-11 и диаммонийфосфат) не были обнаружены на срезах шпона ни при одном методе пропитки. Окрашенный же антипирен ХМХА-1110 проявил себя в различной степени в зависимости от способа пропитки. Так, при пропитке в ультразвуковом поле окрашивались только внутренние перемычки сосудов. Окраски волокон либриформа и других элементов древесины не наблюдалось.

При пропитке под избыточным давлением окрашенный антипирен наблюдался лишь локально в стенках сосудов. Однако сплошного проникновения антипирена в стенки клеток не наблюдалось. Следует отметить, что применение избыточного давления для пропитки березового шпона деформирует и разрушает клетки древесины, причем разрушаются как тонкостенные сосуды, так и клетки либриформа. Разрушение наблюдается не единичное, а большого числа клеток, что, естественно, скажется на прочности шпона после пропитки. Этот факт подтверждают результаты механических испытаний шпона после автоклавной пропитки [4]. Так, прочность шпона при растяжении вдоль волокон снижается на 35, а поперек волокон на 44%.

Микроскопический анализ образцов, пропитанных при суммарном воздействии ультразвукового поля и поля давления, также выявил деформацию клеток и многочисленные разрывы клеточных оболочек. Наблюдалась окраска клеток сердцевинных лучей более интенсивная, чем при пропитке под избыточным давлением. Однако окраски клеточных стенок волокон либриформа не наблюдалось.

Таким образом, выполненные исследования позволяют сделать вывод о том, что при пропитке березового шпона водными растворами антипиренов для достижения значительного поглощения солей из исследованных методов предпочтительнее применять метод избыточного давления. Однако, как показали микроскопические исследования, при этом методе пропитки разрушаются клеточные стенки древесины, что приводит к снижению механических показателей готовой продукции, в частности фанеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хунт М, Гэррат А. Консервирование древесины. М.; Л.: Гослесбумиздат, 1961.
2. Булгаков В.И. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса пропитки и прокраски древесины в звуковом поле: Автореф. дис.канд.техн.наук. М., 1981.
3. Белый В.А., Анненков В.Ф., Екименко Н.А. Модификация прессованной древесины полимерными смолами//Пластификация и модификация древесины. Рига.
4. Чурикова Э.К. Влияние некоторых технологических режимов на качество пропитки шпона//Тез.докл.XV1 научно-технической конференции "Основные направления ускорения научно-технического прогресса в деревообрабатывающей промышленности в 12-й пятилетке". Киев, 1986. С.153-154.

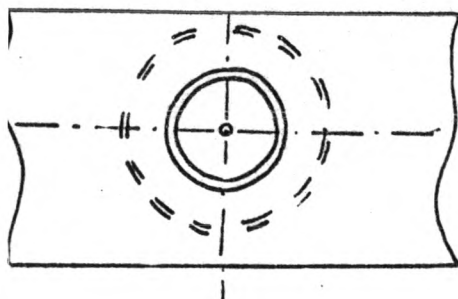
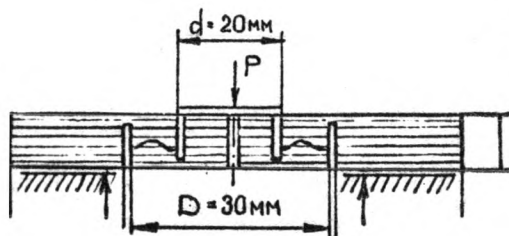
УДК 674.5

Л.А.Шиповаленко, ЮИ.Ветошкин
(Угальский лесотехнический институт)

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ИСПЫТАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОТРЫВ ПО СЛОЯМ

При оценке качества склеивания слоистых древесных материалов и плит важной характеристикой является предел прочности при растяжении между слоями. Нами предложен

ускоренный метод определения этой характеристики. Для этого сверлами для кольцевого сверления на плоских образцах были сделаны две concentрические канавки с противоположных сторон глубиной $2/3$ толщины, шириной 2 мм и диаметрами $D = 30$ мм и $d = 20$ мм. Для центровки concentрических канавок сверлится отверстие диаметром 4 мм. Изготовление и испытание образцов проводились на гидравлической испытательной машине типа *AS 102* по схеме, приведенной на рисунке.



- Схема изготовления и испытания слоистых материалов на растяжение по слоям

' после дигипчения в течение 1 ч - 0,58.

Разрушение образца происходит по площади кольца между малой и большой окружностями.

Предел прочности вычисляется по формуле

$$\sigma_p = \frac{4P_{\text{разр}}}{\pi(D^2 - d^2)},$$

где $P_{\text{разр}}$ - максимальная сила при разрыве между слоями,

D - внутренний диаметр concentрической канавки большой окружности,
 d - внешний диаметр concentрической канавки малой окружности.

Результаты испытаний на предел прочности при растяжении по среднему слою по видам подготовки образцов, МПа, составили: в сухом состоянии - 1,4; после вымачивания в течение 24 ч - 0,64;

Удобство и быстрота данного метода позволяют рекомендовать его для определения качества склеивания слоистых древесных материалов.

УДК 674.816.2

Л.В.Гольцева, П.А.Чемлева, В.И.Кучерявый, М.Л.Лернер
(Московский лесотехнический институт)

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ВЯЖУЩЕГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Качество древесно-цементных материалов существенно зависит от исходных характеристик их составляющих, основными из которых являются минеральное вяжущее и органический наполнитель. Наличие в стружке экстрактивных веществ древесины (ЭВД) отрицательно влияет на схватывание традиционного вяжущего – портландцемента.

В данной экспериментальной работе была поставлена задача выявить влияние ЭВД на известково-хлоркальциевое вяжущее (ИХКВ) и, варьируя количественные соотношения компонентов, найти составы цементностружечных плит (ЦСП), качество которых удовлетворяет требованиям ГОСТ 26816-86 "Плиты цементностружечные. Технические условия" [1].

Зависимости изменения физико-механических характеристик материала от варьируемых факторов строились в виде эмпирических математических моделей в форме полинома. Предполагалась возможность аппроксимации полиномами второго порядка

$$y^{(l)} = b_0^{(l)} + \sum_{i=1}^n b_i^{(l)} x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} b_{ij}^{(l)} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii}^{(l)} x_i^2, \quad (1)$$

где b – численные оценки коэффициентов;
 n – количество варьируемых переменных;
 l – номер выходной характеристики.

Такое предположение было сделано на основе анализа литературы по математическому моделированию физико-механических

свойств строительных материалов [2]. Эксперименты планировались в соответствии с симметричным планом второго порядка.

Расчет численных значений оценок коэффициентов $b^{(e)}$ проводился по методу наименьших квадратов на ЭВМ БЭСМ-6 НИИ МГУ.

Для полученных моделей определялся множественный коэффициент корреляции R , а также проверялась адекватность по критерию Фишера F .

На первом этапе исследований для изучения влияния ЭВД на известково-лоркальциевое вяжущее эксперименты ставились на образцах-кубах размерами $7 \times 7 \times 7$ см. Для приготовления вяжущего применялись следующие материалы:

- цемент М-400 Михайловского завода;
- известь молотая активностью 72,8% Люберецкого завода;
- хлористый кальций технический (ГОСТ 450-77);
- экстракт, полученный из стружки свежесрубленной осины.

Для извлечения водорастворимых экстрактивных веществ древесины 1 кг стружки влажностью 30% заливался 6 л воды и после нагревания в течение трех часов при $T = 70^\circ\text{C}$ выдерживался двадцать часов при комнатной температуре $T = 20^\circ\text{C}$. Экстракт отфильтровывался и с водой затворения вводился в смесь. Образцы вяжущего испытывались в семисуточном возрасте.

Эксперименты реализовывались в соответствии с планом второго порядка B_3 , содержащим 15 экспериментальных точек [3]. При этом варьировались 3 фактора:

- x_1 - расход извести в вяжущем;
- x_2 - содержание экстрактивных веществ;
- x_3 - расход хлористого кальция.

Матрица планирования и результаты экспериментов приведены в табл.1.

В результате обработки экспериментальных данных была получена математическая модель, описывающая воздействие экстрактивных веществ древесины на ИХКВ при различных соотношениях компонентов:

Таблица 1

Номер опыта	Кодированные значения			Натуральные значения			Прочность на изгиб, МПа
	Z_1	Z_2	Z_3	X_1	X_2	X_3	y
1	-1	-1	-1	90	0	30	3,84
2	+1	-1	-1	240	0	30	2,55
3	-1	+1	-1	90	1	30	3,47
4	+1	+1	-1	240	1	30	2,58
5	-1	-1	+1	90	0	80	5,76
6	+1	-1	+1	240	0	80	3,59
7	-1	+1	+1	90	1	80	3,94
8	+1	+1	+1	240	1	80	2,79
9	-1	0	0	90	0,5	55	3,94
10	+1	0	0	240	0,5	55	2,33
11	0	-1	0	165	0	55	2,83
12	0	+1	0	165	1	55	2,96
13	0	0	-1	165	0,5	30	17,6
14	0	0	+1	165	0,5	80	27,5
15	0	0	0	165	0,5	55	3,32

$$\begin{aligned}
 R = & 5,1963 - 0,047x_1 - 1,793x_2 + 0,0793x_3 + \quad (2) \\
 & + 0,00012x_1^2 + 1,702x_2^2 - 0,00033x_3^2 + 0,0097x_1x_2 - \\
 & - 0,00008x_1x_3 - 0,0228x_2x_3.
 \end{aligned}$$

Полученная модель адекватно аппроксимирует результаты экспериментов, так как рассчитанное значение

$$F = \frac{S_{\text{мод}}^2}{S_{\text{ост}}^2} = 6,2$$

больше табличного значения $F_{\text{ТАБЛ}}(0,05)=4,8$ при $f_1=9$ и $f_2=5$.
Графическая интерпретация данной модели представлена на рис.1.

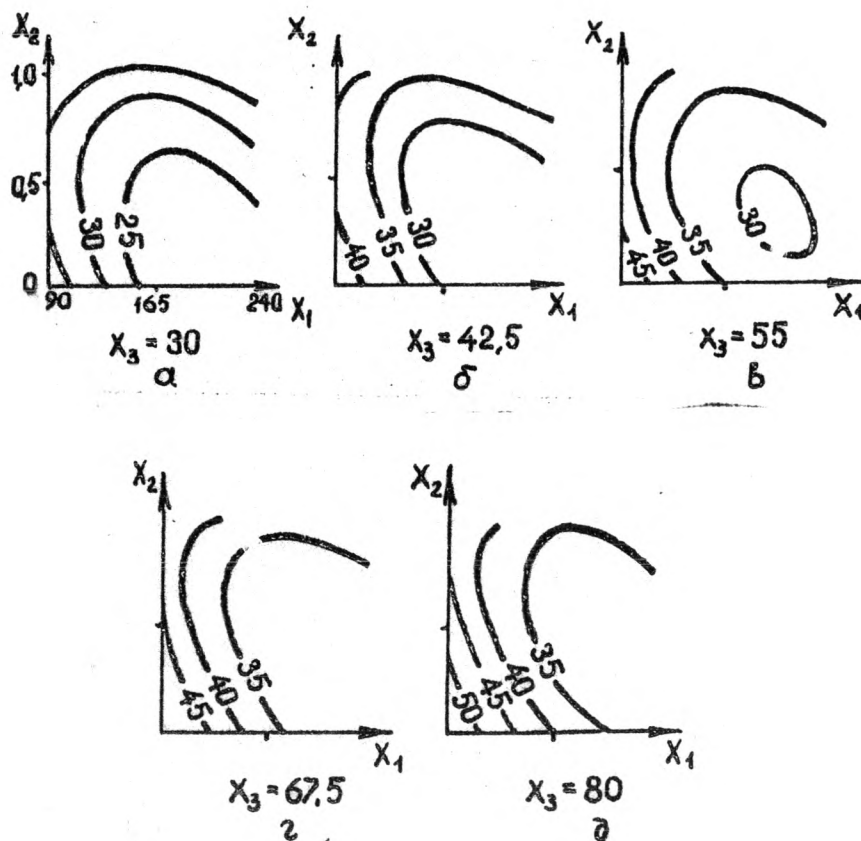


Рис.1. Зависимости прочности вяжущего различного состава от содержания экстрактивных веществ

Анализ графиков позволяет сделать основные выводы (в пределах диапазонов варьирования факторов):

- максимальная прочность при сжатии затвердевшего ИХКВ достигается при малом (90...120 г) расходе извести и большом (70...80 г) расходе хлористого кальция (рис.1, д),
- при расходе извести 90...120 г, хлористого кальция 40...70 г наблюдается наименьшая зависимость прочности вяжущего от наличия экстрактивных веществ древесины (рис.1, б, в, г). Следует заметить, что прочность при сжатии затвердевшего вяжущего недостаточно полно характеризует поведение композиционного материала.

В связи с этим на втором этапе изготавливались образцы цементно-стружечных плит – конечный материал исследования – по технологии, принятой в производстве, и следующему составу:

- расход вяжущего 770 кг/м³;
- расход стружки из свежесрубленной осины 280 кг/м³ (абс.сухой);
- влажность смеси 43%.

Варьировались факторы:

- x_1 – расход извести в вяжущем;
- x_2 – расход хлористого кальция в вяжущем.

Контролируемым фактором x_3 являлось содержание экстрактивных веществ в стружке, %. Количество ЭВ в стружке принималось равным сумме определенных инвертных сахаров и танинов. В процессе проведения экспериментов оказалось, что исходная влажность стружки существенным образом влияет на качество плит. Было решено рассматривать величину влажности древесины как контролируемую переменную x_4 . В качестве выходных характеристик моделей приняты следующие показатели ЦСП:

- y_1 – плотность плит;
- y_2 – прочность при изгибе;
- y_3 – водопоглощение за 24 ч;
- y_4 – разбухание за 24 ч.

Матрица планирования эксперимента и полученные результаты приведены в табл.2.

При обработке результатов использовалась программа шагового регрессионного анализа, основанного на методе последовательного включения в модель наиболее информативных членов в порядке убывания их значимости.

Процедура включения заканчивалась, если любой из невошедших в модель членов описывал не более 0,3% общей вариации выходной характеристики. В качестве меры вариации рассматривалась сумма квадратов отклонений значений выходной характеристики от ее среднего:

$$SS_y^{(l)} = \sum_{n=1}^N (y_n^{(l)} - \bar{y}^{(l)})^2, \quad (3)$$

где N - число экспериментальных точек;

$l = 1...4$ - индекс выходной характеристики.

В табл.3 приведены рассчитанные значения оценок коэффициентов для всех четырех моделей, а также значения критерия Фишера F и множественного коэффициента корреляции R . Все построенные модели адекватно описывают полученные экспериментальные данные.

На основании найденных математических моделей были построены графики изменения выходных характеристик в зависимости от варьируемых переменных в виде изолиний на двумерных сечениях x_1-x_2 четырехмерной области исследования при фиксированных двух переменных x_3 и x_4 (рис.2,а). На этих графиках штриховкой отмечены области недопустимых с точки зрения соответствия ГОСТ 26816-86 значений выходных характеристик.

Совмещением на одной общей диаграмме полученных графиков можно найти области оптимальных составов цементно-стружечных плит в зависимости от количества ЭВД и величины исходной влажности заполнителя (рис.2, б). Определенные таким образом области оптимальных составов приведены на рис.3. Диаграммы расположены в порядке увеличения влажности древесины слева направо и количества экстрактивных веществ сверху вниз.

Таблица 2

Матрица планирования и результаты экспериментов

Номер опыта	Кодированные зна- чения				Натуральные значения					у ₁ , кг/м ³	у ₂ , МПа	у ₃ , %	у ₄ , %
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄					
									2	3	4	5	6
1	-	-	-	-	90	30	0,31	5	1095	14,9	19,8	2,7	
2	+	-	-	-	240	30	0,31	5	1265	9,8	8	1,65	
3	-	+	-	-	90	80	0,31	5	1122	7,8	18,2	4,8	
4	+	+	-	-	240	80	0,31	5	1134	7,7	19,9	1,75	
5	-	-	+	-	90	30	0,57	5	1130	16	17,3	4,3	
6	+	-	+	+	240	30	0,57	5	1130	13,2	6,6	4,0	
7	-	+	+	-	90	80	0,57	5	1185	9	12,3	7,0	
8	+	+	+	-	240	80	0,57	5	1230	11,1	14	6,0	
9	-	-	-	+	90	30	0,31	100	1155	16,5	21,1	0,85	
10	+	-	-	+	240	30	0,31	100	1250	13,5	19	1,0	
11	-	+	-	+	90	80	0,31	100	1140	7,4	24,7	1,6	
12	+	+	-	+	240	80	0,31	100	1075	9,4	35,7	1,1	
13	-	-	+	+	90	30	0,57	100	1190	13,4	19,7	2,5	
14	+	-	+	+	240	30	0,57	100	1315	12,7	17,6	3,4	
15	-	+	+	+	90	80	0,57	100	1200	4,4	18,8	5,1	
16	+	+	+	+	240	80	0,57	100	1170	8,7	29,8	5,4	
17	-	0	0	0	90	55	0,44	53	1190	11,2	18,5	1,3	
18	+	0	0	0	250	55	0,44	53	1260	10,8	18,3	0,9	
19	0	-	0	0	165	30	0,44	53	1245	13,5	16	0,5	
20	0	+	0	0	165	80	0,44	53	1185	8,2	21,5	1,9	

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
21	0	0	-	0	165	55	0,31	53	1210	10,9	18,6	0,7
22	0	0	+	0	165	55	0,57	53	1280	11,1	14,9	2,2
23	0	0	0	-	165	55	0,44	5	1250	11,2	10,9	3,1
24	0	0	0	+	165	55	0,44	100	1250	10,7	18,6	1,9
25	0	0	0	0	165	55	0,44	53	1250	11	16,7	0,74

Таблица 3

Значения оценок коэффициентов математических моделей

Коэффициент	Входные характеристики			
	Y1	Y2	Y3	Y4
B 0	23,9	44,1	6,1	665,2
B 1	-0,0723	-0,2282	-0,03	3,207
B 2	-0,198	-0,433	-0,098	8,16
B 3	-	4,98	-	-
B 4	0,0683	-	-0,109	1,38
B 11	-	0,000294	0,0000574	-0,00506
B 22	-	0,00325	0,000692	-0,0575
B 44	-	-0,000664	0,000775	-
B 12	0,000661	0,00174	-0,000089	-0,02107
B 13	0,0579	-	0,02	0,8266
B 14	0,000145	0,00065	0,0000853	-0,00543
B 23	-	-0,345	0,146	2,091
B 24	-0,000424	0,000994	-	-0,00866
B 34	-0,168	-	-	-
F	5,5	5,1	5,9	2,94
K	0,94	0,96	0,97	0,94

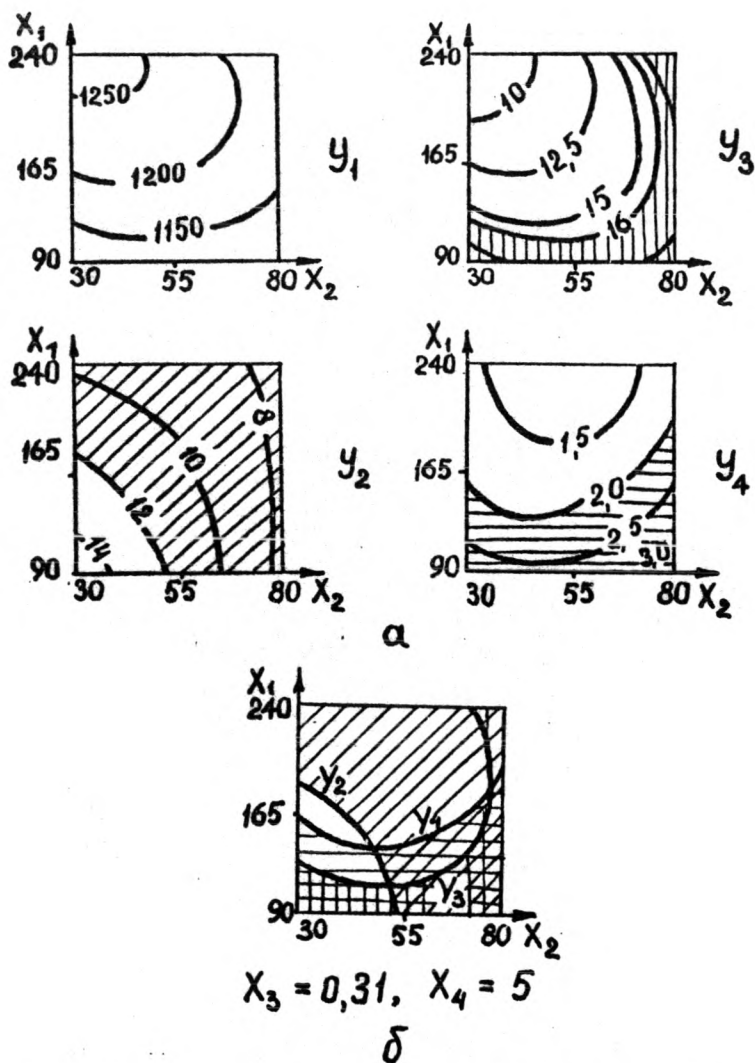


Рис.2. Определение области оптимальных составов вяжущего

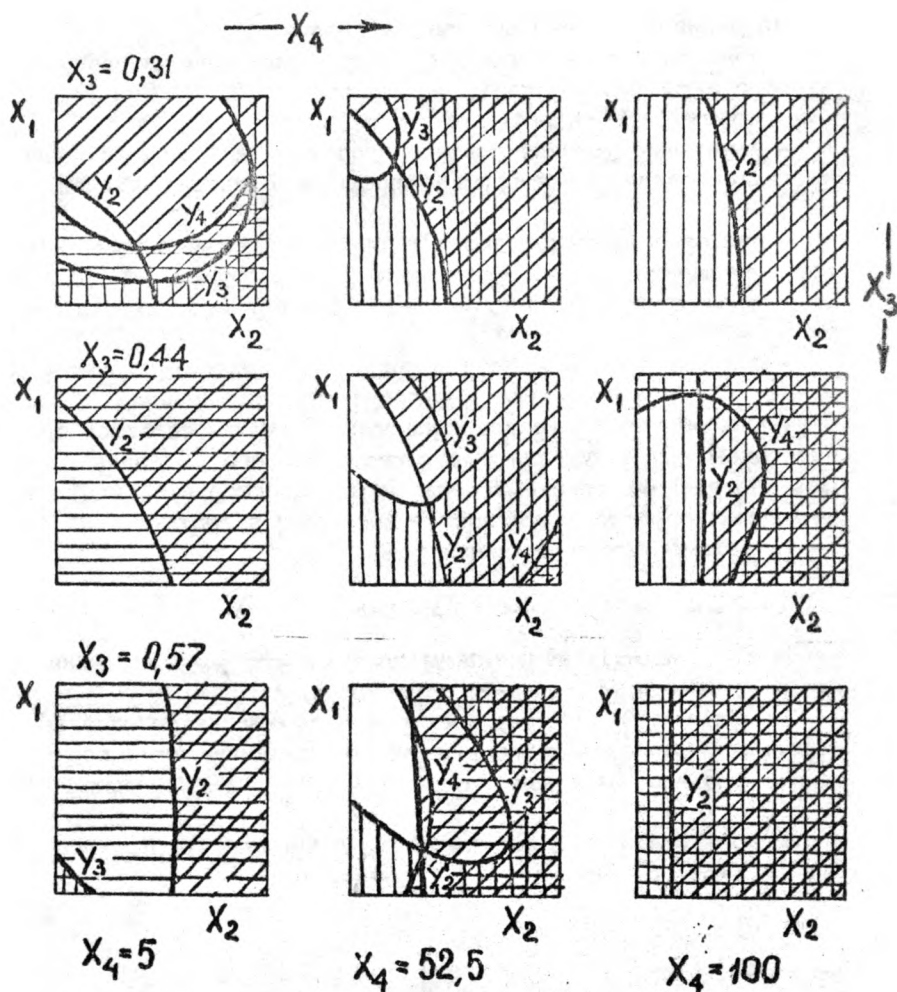


Рис.3. Области оптимальных составов вяжущего:

X_1 - известь (90...240 кг/м³), X_2 - хлористый кальций (30...80 кг/м³), X_3 - экстрактивные вещества (0,31...0,57%), X_4 - влажность стружки (5...100%)

Из анализа полученных данных следует:

- область рекомендуемых составов известковохлоркальцевого вяжущего находится в границах, кг/м^3 : CaCl_2 20...45, известь - 160...240,
- наилучшие условия для производства ЦСП высокого качества обеспечиваются при влажности заполнителя, равной 35...70%,
- низкая влажность заполнителя положительно влияет на водопоглощение (U_3) и отрицательно на разбухание (U_4) цементно-стружечных плит (особенно при большом количестве ЭВД),
- при высокой влажности заполнителя невозможно получение ЦСП с допустимым значением водопоглощения.

Таким образом, высокое содержание ЭВД не является препятствием для получения высококачественного материала. Для обеспечения требуемых выходных характеристик ЦСП необходимо корректировать состав вяжущего в соответствии с результатами данных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 26816-86. Плиты цементно-стружечные, Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1986. 16 с.
2. Бутерин В.М. Исследование и оптимизация влияния некоторых химических добавок на интенсификацию роста прочности арболита//Научные труды МЛТИ. М., 1982. Вып.121. С.150.
3. Голикова Т.И., Панченко Л.А., Фридман М.З. Каталог планов второго порядка. М., 1974. 2 т.

УДК 678.652:676.6

И.Н.Ковернинский, В.И.Азаров, Н.П.Машута
(Московский лесотехнический институт)

ПРОКЛЕИВАЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА БАЗЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА И НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Особенность достигнутого и грядущего этапов развития бумажной индустрии – это расширяющееся использование целлюлозы из менее качественного хвойного сырья и низкопрочных волокон: лиственной целлюлозы, древесной и макулатурной масс. В этих условиях остро встает проблема сохранения на требуемом уровне эксплуатационных свойств бумаги и картона, в первую очередь, структурно-механических, капиллярных и печатных.

Реальным направлением в улучшении указанных свойств является поверхностная проклейка, а ее эффективность в каждом конкретном случае определяется наличием проклеивающих материалов. Однако до настоящего времени выбор проклеивающих материалов в нашей стране ограничивается в основном крахмалом, его модификациями и натрийкарбоксиметилцеллюлозой. Учитывая, что крахмалопродукты получают из пищевого сырья и ожидать расширения их использования в развивающейся бумажной индустрии бесперспективно, поиск и разработка новых химических материалов для поверхностной проклейки, в том числе и полноценных заменителей крахмалопродуктов, являются важными задачами.

Наиболее перспективными для поверхностной обработки, по нашему мнению, являются карбамидоформальдегидные олигомеры. Высокие адгезионные свойства и хорошая водорастворимость, простота синтеза, возможность модификации, недефицитность и низкая стоимость – основные достоинства таких олигомеров. С другой стороны, наличие и выделение свободного формальдегида, низкая стабильность разбавленных растворов и хрупкость в отвержденном состоянии – недостатки оли-

гомеров и полимеров, устранение которых выполнялось комплексно в процессе исследований по созданию проклеивающей композиции.

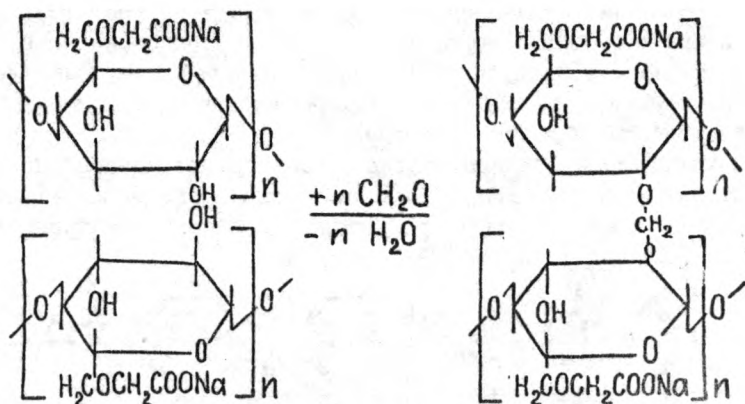
В качестве базового материала проклеивающей композиции исследовался промышленный карбамидоформальдегидный олигомер марки КФ-МГ. Модификация его осуществлялась натрий-карбоксиметилцеллюлозой. Стабильность раствора композиции до необходимого уровня повышалась с введением метиленабисфталинсульфоната. Сочетание названных компонентов практически устраняет недостатки олигомеров и образует композицию, пригодную для поверхностной проклейки бумаги и картона.

Выбор компонентов композиции выполнялся с учетом свойств отдельных составляющих и особенностей технологических стадий производственного процесса изготовления бумаги и картона. Особое внимание было обращено на содержание свободного формальдегида в исходном карбамидоформальдегидном олигомере при выборе базового материала композиции. Учитывая, что свободный формальдегид выделяется на стадиях приготовления композиции и ее нанесения на поверхность бумажно-картонных листов, выбрали олигомер КФ-МГ с наиболее низким содержанием свободного формальдегида (0,3%).

Натрийкарбоксиметилцеллюлоза выполняет несколько функций: снижает содержание свободного формальдегида как в исходной композиции, так и в готовой продукции, повышает эластичность отвержденной пленки на поверхности целлюлозного материала, упрочняет структуру пленки и связь пленки с целлюлозной подложкой.

Роль стабилизатора заключается в блокировке функциональных групп олигомера и предотвращении химической реакции между свободным формальдегидом и натрийкарбоксиметилцеллюлозой до нанесения композиции на поверхность листа.

Водорастворимый полиэлектролит – натрийкарбоксиметилцеллюлоза, как производное целлюлозы, одновременно является полиоксиполимером, способным легко вступать в реакцию с альдегидами и альдегидсодержащими веществами [1]. При наличии в композиции формальдегида реакцию можно представить следующей схемой:

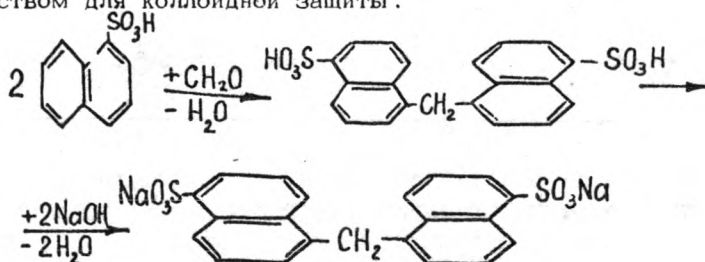


Приведенная реакция подтверждается образованием нерастворимого в воде полимера, имеющего сетчатую структуру. Как показали исследования, для перевода карбоксиметилцеллюлозы в нерастворимый полимер достаточно незначительных количеств свободного формальдегида и образовавшийся полимер сохранит полигидроксисоединения. Следует, однако, заметить, что рассмотренная реакция протекает даже при комнатной температуре.

Разбавление карбамидных олигомеров водой ведет к снижению их агрегативной устойчивости. Наблюдения за поведением растворов показали, что с течением времени происходит агрегатирование олигомерных молекул и в конечном итоге их оседания. Характерно, что этот процесс наблюдается как с ограниченно, так и неограниченно растворимыми олигомерами, только в первых он выражен ярче и протекает быстрее, а во вторых для его заметного развития требуется длительный временный промежуток. Наблюдаемое поведение разбавленных растворов карбамидных олигомеров подтверждает литературные данные об их коллоидном характере [2, 3]. Рассматривая разбавленные водные растворы карбамидных олигомеров как коллоидные системы, снижение их агрегативной устойчивости во времени можно объяснить механизмом рекоагуляции легко растворимых мелких частиц.

Повышение агрегативной устойчивости в результате коллоидной защиты растворов олигомеров до технологически приемлемого уровня явилось главной задачей, определяющей принципиальную возможность их применения для поверхностной обработки бумаги и картона.

Метиленбиснафталинсульфонат, как продукт конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом, нейтрализованный щелочью, в водных растворах является высокоэффективным средством для коллоидной защиты.



Его сильно выраженное защитное действие по отношению к гидрозолям карбамидных олигомеров объясняется адсорбцией молекул стабилизатора на поверхности частиц. Кроме того, наличие в адсорбате гидрофильных ионогенных групп $-\text{SO}_3\text{H}^-$ сообщает частицам высокий ζ -потенциал и дополнительно усиливает стабилизацию растворов. Подтверждением такого механизма стабилизации служит возможность получения стабильных растворов олигомеров как при разведении олигомеров в растворе стабилизатора, так и при разведении осажденного олигомера. Стабильные растворы получаются при соотношении примерно 10:30% метиленбиснафталинсульфоната к массе абсолютно сухого олигомера.

Лабораторные исследования по созданию эффективной проклеивающей композиции на базе олигомера КФ-МТ были использованы для разработки промышленной технологии приготовления и проклейки коробочного картона "хром-эрзац немелованный" на Клайпедском ЦКК взамен применяющихся крахмала или натрийкарбоксиметилцеллюлозы.

Приготовление композиции осуществлялось на том же оборудовании, что и традиционных химикатов. Количество натрийкарбоксиметилцеллюлозы составляло 10% по отношению к количеству олигомеров. Технология приготовления композиции и подачи на клеильный пресс отличается простотой и трудностей не вызывала. Нарушений в работе картоделательной машины не наблюдалось. Расчетный расход композиции на проклейку картона составил 9,4 кг/т. Результаты опытной выработки картона представлены в таблице.

Результаты опытной выработки коробочного картона
"хром-эрзац немелованный" толщиной 0,4 мм

Масса картона, г/м ²	Излом, число двойных перегибов	Белизна, ртутная лампа	Гладкость, с	Жесткость, усл. ед.	Впитываемость за 30 с, г/м ²	Прочность, %
КФ-МТ						
285	19	85,5	15	49	17/12	0,49
284	16	87,4	13	55	32/14	0,49
299	20	88,7	18	47	29/13	0,52
294	18	86,0	19	50	33/14	0,49
290	19	87,2	17	49	27/14	0,48
296	19	86,9	19	47	26/16	0,49
301	20	86,0	21	45	32/15	0,45
Na - КМЦ						
291	19	85,1	15	43	15/17	0,39
293	20	85,6	19	45	14/12	0,41

Физико-химические и механические показатели картона, проклеенного композицией на основе карбамидных олигомеров, не только не уступают показателям картона, проклеенного натрийкарбоксиметилцеллюлозой, но по жесткости, белизне, прочности покровного слоя превосходят их.

Проклеивающая композиция на основе олигомера КФ-МТ, натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na - КМЦ) и стабилизатора

по эффективности является полноценным заменителем натрий-карбоксиметилцеллюлозы и может применяться вместо нее и крахмала для изготовления картона с качеством, отвечающим требованиям ГОСТ 7933-75, изм. № 4.

Учитывая, что картон является композиционным материалом, подобным ДВП, разработанные составы на основе карбамидоформальдегидного олигомера, **Na** - КМЦ и стабилизатора могут успешно применяться для упрочнения и проклейки ДВП. Кроме того, они повышают пластичность клеевых соединений и усиливают водостойкость плит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шох В. Нанесение покрытий на бумагу. М.: Ростехиздат, 1962. 224 с.
2. Цфаоман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. М.: Лесная пром-сть, 1975. 83 с.
3. Вирпша З., Бжезинский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973. 343 с.

УДК 674.815-41:630.824.834

Б.К.Иванов
(Уральский лесотехнический институт)

КАМЕРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ

Среди методов исследования токсичности древесных плит (ДП), описанных в работе [1], камерный заслуживает особого внимания, так как в лабораторных условиях этим методом можно наиболее полно смоделировать условия эксплуатации плит, что позволяет проводить санитарно-химические испытания материалов [2]. Измеряемая величина - концентрация формальдегида в воздухе камеры, мг/м^3 - может быть непосредственно соотнесена с ПДК или ДУ, и на этом осно-

вании сделан вывод о возможности использования материала в строительстве или для производства мебели.

Тем не менее по опыту применения древесностружечных плит (ДСП) в малоэтажном домостроении данные камерного метода не всегда согласуются с данными натурных испытаний. Как показали наши эксперименты, повышенные значения и колебания влажности воздуха, в частности, могут привести к усилению выделения формальдегида из плит.

Концентрацию формальдегида в воздухе камеры в литературных источниках иначе называют эмиссией, или выделением, а концентрацию в исследуемой плите – содержанием формальдегида (мг/100 г плиты). По данным работы [3] эти величины коррелируют с коэффициентом $\alpha = 0,8...0,9$.

Широкий интерес исследователей к камерному методу обусловил разнообразие способов его исполнения. Наиболее простым из них является "способ герметичной камеры" (емкости), согласно которому образец плиты помещают в герметически закрываемую камеру на 24 ч или более [4]. Выделяющийся формальдегид насыщает воздух камеры до некоторой равновесной концентрации C_{∞} , которую затем определяют путем многократной продувки через камеру чистого воздуха с последующими поглощением и анализом содержащегося в нем формальдегида. В другом варианте "способа герметичной камеры" воздух циркулирует в течение всей выдержки, а C_{∞} определяют, впрыскивая некоторое количество воды в специальную стеклянную емкость, сообщающуюся с камерой, и анализируя водный раствор формальдегида.

Использование герметичной камеры позволяет исследовать равновесие формальдегида в системе воздух – плита, что при определенных условиях позволяет сделать выводы о состоянии связующего в ДСП.

В реальных условиях формальдегид, выделяющийся из плиты, удаляется с ее поверхности потоком воздуха. Для моделирования этого процесса применяют камеру, снабженную воздуховодами для обеспечения определенной скорости воздухообмена N . Внутри камеры размещают образец плиты при заданном соотношении его площади к объему камеры L [5].

Очищенный воздух с постоянной скоростью подается в камеру (эксикатор объемом 7...10 дм³) и, смешиваясь с формальдегидом, проходит затем через поглотительный раствор. Концентрацию формальдегида в воздухе камеры C_A определяют анализом поглотительного раствора с учетом количества прошедшего через раствор воздуха.

В работе [6] решением дифференциальных уравнений диффузии выведена зависимость C_A от N, L и C_∞ , известная как уравнение Хэтчера:

$$C_A^{-1} = C_\infty^{-1} \left(1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{N}{L} \right), \quad (1)$$

где K - коэффициент массопереноса, м²/(ч·м³), зависящий от свойств образца и характеризующий способность плиты отдавать содержащийся в ней формальдегид. Для определения K предложен метод, описанный в работе [7]: к поверхности плиты герметично присоединяют камеру так, что плита становится ее стенкой, через камеру с различной скоростью продувают воздух, в котором затем анализируют концентрацию формальдегида. По углу наклона прямой в координатах (C_A^{-1} ; N/L) находят коэффициент массопереноса K . Однако, как указано в работе [3], в экспериментах на ДСП в динамической камере не был достигнут уровень C_A , рассчитанный из уравнения (1). Аналогичный способ для определения формальдегида, выделяющегося из поверхностного слоя ДСП, в котором роль камеры выполняет стеклянный колокол, предложен в работах [8, 9].

Уравнение (1) представляет интерес для проектировщиков квартир и малоэтажных домов, так как позволяет оценить максимальное количество ДСП и необходимый уровень воздухообмена для соблюдения санитарных норм. Нами была проведена экспериментальная проверка возможности использования концентрации формальдегида по описанию [4] в качестве параметра C_∞ в уравнении (1). Критерием применимости служило отсутствие расхождения результатов эксперимента при различной выдержке, т.е. достижение состояния равновесия. В опытах использовали образцы ДСП размером 25 х 100 х h (толщина плиты, мм) как необработанные, так и с герметизацией торцов и пластей. Результаты представлены ниже:

Концентрация формальдегида, мг/м ³ , в герметическом объеме, содержащем ДСП	Продолжительность выдержки, сут			
	1	3	4	15
Необработанный образец	2,8		2,3	2,2
Торцы герметизированы силикатным клеем и алюминиевой фольгой	1,9	1,8	1,9	2,3
То же с пластинами, оклеенными обоями, на клеях:				
казеиновом	1,4		1,1	1,6
ПВА	0,8	-	1,2	-

Из приведенных данных следует, что равновесная концентрация для необработанных образцов достигается за трие суток. Для образцов с герметизированными торцами продолжительность должна составлять более 15 сут, что связано с большей плотностью наружных слоев плиты. Для плиты с покрытием постоянство скорости эмиссии достигнуто за 1...3 сут, так как концентрация формальдегида в воздухе герметичной камеры определяется в данном случае равновесием в системе формальдегид - клей в тонком слое.

Следующим шагом в совершенствовании метода было термостатирование камер. Такие установки были созданы в СССР для проведения санитарно-химических и санитарно-гигиенических испытаний [2]. В настоящее время с помощью подобных установок большой мощности, получивших название камер-генераторов, проводят большинство санитарных исследований в институтах Минздрава СССР.

Эмпирическая зависимость C_A от температуры выведена в работе [10]:

$$C_A = C_0 \exp B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{296} \right), \quad (2)$$

где C_0 - коэффициент, численно равный C_A при 20°С

с заданными влажностью, воздухообменом и насыщенностью, $B = -5620... - 12480$ - степенной коэффициент, K^{-1} , T - температура, К. Для этой зависимости наблюдаются значительные отклонения при смене образца, типа плиты и фирмы-изготовителя.

Наибольшее внимание в последнее время уделено исследованиям в камерах, позволяющих регулировать не только перечисленные параметры: воздухообмен, насыщенность плитами и температуру, но и влажность воздуха в камере, что позволяет более точно моделировать условия эксплуатации ДП. Исследователи ГДР предлагают лицензии на два варианта камер: с объемом жилой комнаты (40 м^3) и объемом $0,6 \text{ м}^3$, получивших название испытательных шкафов. Более удобным в обслуживании является испытательный шкаф (малогабаритная камера), но, как отмечено в работе [11], масштабный фактор практически не изучен, и поэтому в исследованиях авторы рекомендуют копировать жилую комнату, содержащую ДП. В ФРГ камерный метод имеет силу стандарта и регламентирует определение количества формальдегида, выделенного в единицу времени с единицы облицованной или необлицованной поверхности. Также разработаны передвижные камеры среднего объема (1 м^3), результаты измерений на которых дают оценку при различных температурах, влажности, насыщенности и воздухообмене [12].

Совместно с ВНИИдрев создана конструкция динамического шкафа, в основу которой положен принцип смешения двух потоков: сухого и влажного воздуха [13]. Конструкция позволяет определить микроконцентрации токсичных веществ, выделяемых плитами, и регулировать параметры измерения в широких пределах. В этом испытательном шкафу проведены эксперименты по определению выделения формальдегида в окружающий воздух в течение 116 сут. Для анализа была взята трехслойная ДСП толщиной 16 мм, изготовленная на лабораторном прессе с использованием смолы КФ-МТ и хлористым аммонием в качестве отвердителя. Температура прессования составляла 170°C , а его продолжительность -

– 0,35 мин/мм. Содержание формальдегида в плите, определенное методом WKI, равнялось 40 мг/100 г плиты при ее влажности 4,6%. Измерения выделения проводились при следующих параметрах: температуре 20...23°C, относительной влажности воздуха 45...55%, насыщенности $0,78 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и воздухообмене 0,7...1,0 л/ч. Торцы плиты были герметизированы силикатным клеем и алюминиевой фольгой. В перерывах между измерениями плита находилась при этой же температуре и влажности, колеблющейся в пределах 50...70%, в негерметичном объеме гигростата над поверхностью воды и без искусственного воздухообмена. Плите перед испытаниями кондиционировали в условиях измерения не менее трех часов.

Результаты экспериментов представлены на рисунке. В начальный период (месяц) концентрация формальдегида падает в несколько раз, а затем вновь возрастает. Далее идет слабое снижение уровня концентрации формальдегида в воздухе.

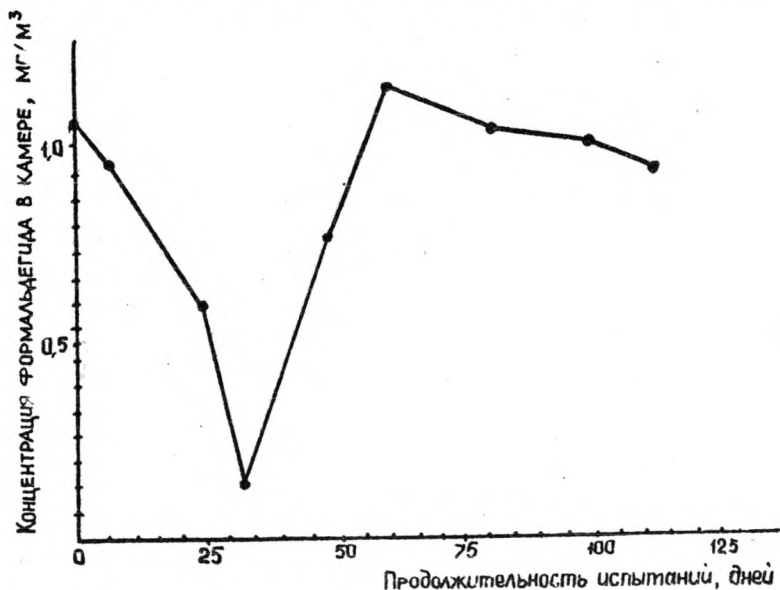
Аналогичный характер хода кривых был зафиксирован при исследованиях Пензенской областной СЭС образцов ДСП, изготовленных с применением различных модификаций смолы КФ-МТ. Испытания проводились методом герметичной емкости согласно методическим рекомендациям [4].

Объяснением наблюдаемых эффектов могут служить увлажнение плит при кондиционировании до равновесной влажности, а также колебания влажности воздуха, способствующие более интенсивному освобождению формальдегида из плиты. Эксперименты в этом направлении нами продолжаются.

Опубликованы также данные длительных (несколько месяцев) испытаний ДСП в динамических камерах, где отмечалось постепенное и плавное уменьшение C_d в несколько раз [14]. Возникающий в первые несколько суток максимум отмечен в работах [3, 6] и, по-видимому, связан с истощением поверхностных слоев и возрастающим вкладом в выделение формальдегида более глубоких слоев плиты, т.е. со снижением коэффициента массопереноса K в уравнении (1).

В работе [10] найдена эмпирическая линейная зависимость C_d от влажности проходящего воздуха с коэффициентом пропорциональности 0,005...0,038. Эта зависимость соблюдается не строго, что привело к необходимости введения поправочных коэффициентов, как в случае зависимости (2).

Таким образом, можно ожидать, что положительные результаты испытаний в динамической камере с моделированием условий эксплуатации дадут гарантию того, что уровень выделения формальдегида из исследуемой плиты к определенному сроку не превысит некоторой величины и не будет увеличиваться в дальнейшем. В этом случае во внимание принято выделение только "свободного формальдегида", не связанного со связующим или древесиной. Однако необходимо учитывать освобождение и выделение "гидролитического формальдегида", обра-



Зависимость концентрации формальдегида в воздухе камеры, содержащей ДСП, от продолжительности испытаний

зующегося при разрушении метилольных групп, эфирных и метиленовых мостиков связующего [15]. Такое разрушение имеет место при действии на плиты эксплуатационных факторов, а создаваемых в динамической камере условий недостаточно для его протекания. Этим объясняется несоответствие лабораторных экспериментов и натуральных испытаний, при которых после первоначального спада концентрации формальдегида в жилой комнате в домах из малотоксичных ДП наблюдается относительно постоянный ее уровень или незначительное повышение в течение ряда лет.

Приведенный на рисунке пример является частным случаем увеличения выделения формальдегида из плиты при действии одного из эксплуатационных факторов в сравнительно короткий период испытаний. В естественных условиях имеется множество подобных факторов, действующих продолжительное время.

Выделение "гидролитического" и сорбированного древесной формальдегида связано с возрастом и скоростью старения плиты [15]. Отсюда следует вывод о необходимости кондиционирования ДП перед испытанием в динамической камере с целью приведения состояния испытываемого материала к естественному в натуральных условиях. Условия кондиционирования плит, приведенные в работах [3, 6, 10], по нашему мнению, являются недостаточными, так как герметичный объем, постоянные влажность и температура не могут привести ДП в заданное состояние.

Из приведенных данных видно, что, регулируя параметры, удастся добиться некоторого соответствия испытаний в камере натурным условиям. Следующим этапом должно стать кондиционирование плит перед испытанием с целью достижения степени и скорости ее старения, характерных для условий эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балакин В.М., Коршунова Н.И., Глухих В.В. Методы определения формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1986. С.137-137.

2. Боков А.Н. Методика исследования токсичности строительных материалов и изделий на основе синтетических полимеров в моделированных условиях // Гигиена и токсикология полимерных строительных материалов и некоторых химических веществ (Методика и результаты исследований); Сб. науч. тр. Ростов-на-Дону, 1968. Вып. 1. С. 40-108.

3. Myers G.E. Formaldehyde emission from particleboards and plywood panelling: measurement, mechanism and product standards // *Forest Prod. J.* 1983. Vol. 33, № 5. P. 27-37.

4. Методические указания по санитарно-гигиеническому контролю полимерных строительных материалов, предназначенных для применения в строительстве жилых и общественных зданий. № 2158-80. Утв. 28.03.80. 3-е изд. М., 1980.

5. Godish T., Kanyer B. Formaldehyde source interaction studies // *Forest Prod. J.* 1985. Vol. 35, № 4. P. 13-17.

6. Myers G.E., Nagaoka M. Emission of formaldehyde by particleboards: effect of ventilation and loading on air contamination levels // *Forest Prod. J.* 1981. Vol. 31, № 7. P. 39-44.

7. Hoetjer J.J., Körts F. Das Bestimmungsverfahren der Formaldehydabgabe von Spanplatten im Hinblick auf die Luftkonzentration im Raum // *Holz als Roh- und Werkstoff.* 1981. № 39. S. 391-393.

8. Berge A., Mellegard B. Formaldehyde emission from particleboards - a new method for determination // *Forest Prod. J.* 1979. Vol. 29, № 1.

9. Mohl H.R. Zerstörungsfreie Schnellprüfmethode zur Bestimmung der Formaldehydeaspaltung aus unbeschichteten Spanplatten // *Holz zentralblatt.* 1975. № 67.

10. Myers G.E. The effects of temperature and humidity on formaldehyde emission from UF-bonded boards: a literature critique // *Forest Prod. J.* 1985. Vol. 35, № 9. P. 20-31.

11. Molhave L. The model-room method for measurement of formaldehyde emission from particleboards // J. Holzforschung und Holzverwertung. 1982. Bd. 34, N2. S. 24-27.

12. Marutirky R., Flentge A., Mehlhorn L. Zur Messung der Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen, Baustoffen und Möbel mittels der 1 m^3 Kammer-Methode // Holz als Roh- und Werkstoff. 1987. N8. S. 339-344.

13. Лычев В.А., Иванов Б.К., Цапук А.К. Установка для измерения выделения свободного формальдегида из образцов древесных плит // Повышение эффективности производства древесных плит: Сб. тр. НИИдрев. Балабаново, 1986. С. 62.

14. Шедро Д.А., Семеновская Ю.Г. О выделении формальдегида из древесностружечных плит // Деревообрабатывающая промышленность. 1985. № 6. С. 8-10.

15. Шедро Д.А. Химические процессы при прессовании древесностружечных плит и влияние их на выделение формальдегида // Плиты и фанера. 1984. Вып. 2.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Дорохова О.В., Сингуринди А.М., Крюкова Л.И., Петрова М.А., Скоромный К.В. Использование пероксида водорода для снижения выделения формальдегида из древесно-стружечных плит	4
Коршунова Н.И., Кислицына Б.А., Орлов С.А., Горбунова Ю.Ю. Влияние типа и количества отвердителя на выделение формальдегида при отверждении карбамидоформальдегидного связующего	10
Каменков С.Д., Гамова И.А., Эльберт А.А. Исследование отверждения карбамидоформальдегидного связующего для древесных пластиков в присутствии комбинированного катализатора	13
Хотилевич П.А., Чиркова В.С., Мороз О.А. Выделение формальдегида из отвержденного карбамидоформальдегидного связующего и древесностружечных плит на его основе	19
Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Козловский И.Ф., Шевко И.М. Повышение водостойкости ДСП на основе карбамидного связующего с техническими лигносульфонатами	25
Штембах А.П., Коврижных Л.П. Исследование долговечности древесностружечных плит с техническими лигносульфонатами	33
Балакин В.М., Глухих В.В., Быстров А.Н., Чебыкина Л.Ю., Кузовников В.А. Применение резольных фенолоформальдегидных смол для модификации карбамидоформальдегидных олигомеров	39
Синегибская А.Д., Донская Т.А., Краснятов Н.П. Модификация фенолоформальдегидной смолы лигносодержащими отходами сульфатцеллюлозного производства	47
Кобельчук Ю.М., Извекова Н.И., Дорофеев В.Т. Бромсодержащее связующее для получения древесных композиционных материалов	53

Третьяк П.П., Копейко Л.Н. Изучение возможности снижения содержания фенолоформальдегидных связующих в производстве древесностружечных плит	59
Глухих В.В., Орлов С.А., Елсукова С.В. Оптимизация процесса получения малотоксичных древесностружечных плит	69
Балакин В.М., Литвинец Ю.И., Тюкина М.А., Адель – берт Л.А., Теслер А.Г., Семеновых М.А., Журко Г.О. Исследование огнезащитных составов на основе полиизопро – панолполиаминометиленфосфонатов	76
Балакина Т.Д., Полугарова О.А., Басуева О.Г., Тевли – на А.С., Скипченко Н.И., Шогенова А.А. Использование катионных полиэлектролитов для очистки сточных вод производства древесноволокнистых плит	82
Царев Г.И., Цветкова Г.Н., Громова Н.А. Оценка удер – живаемости антисептиков при производстве твердых дре – весноволокнистых плит	87
Самойлов В.А., Синегибская А.Д., Донская Т.А. Ис – пользование фенолоформальдегидных смол, модифицирован – ных "карамелью", в производстве твердых древесноволок – нистых плит	93
Царев Г.И., Сингуринди А.М. Интенсификация процес – са прессования твердых древесноволокнистых плит	99
Иванова М.В., Липцев Н.В. Получение древесноволок – нистой массы при низких температурах гидротермической обработки	106
Дружинин А.В., Кошелева Н.А., Антакова В.Н. Иссле – дование свойств морской травы как сырья для получения плитных материалов	114
Кириллов А.Н., Бирюков В.Г., Мишков С.Н. Исследова – ние пропитки березового шпона	119
Шиповаленко Л.А., Ветошкин Ю.И. Ускоренный метод испытания древесных плит и слоистых материалов на от – рыв по слоям	125

Электронный архив УГЛТУ

Гольцева Л.В., Чемлева П.А., Кучерявый В.И., Лернер М.Л. Оптимизация состава вяжущего при производстве цементностружечных плит 127

Ковернинский И.Н., Азаров В.И., Машута Н.П. Проклеивающая композиция на базе карбамидоформальдегидного олигомера и натрийкарбоксиметилцеллюлозы 139

Иванов Б.К. Камерный метод определения формальдегида, выделяющегося из древесных плит 144

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Редактор Е.Л.Михайлова

Корректор Э.П.Панфилов

Свод.тем.пл. № 431

Подписано в печать 17/УП-89 г. НС 15169 Формат 60х84 1/16

Бумага писчая. Плоская печать. Ус.печ.л. 9,07 Уч.изд.л.9,0

Тираж 700 Заказ 1179 Цена 70 коп.

Уральский политехнический институт имени С.М.Кирова

620002, Свердловск, ул.Мира, 19, УПИ, 8-й учебный корпус

ПО "Полиграфист", цех № 4

620151, Свердловск, ул.Тургенева, 20